



UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica

TESIS DOCTORAL

DESARROLLO DE UN NUEVO MÉTODO DE OBTENCIÓN DE
ACEROS PARA HERRAMIENTAS PULVIMETALÚRGICOS
MEDIANTE UN PROCESO DE
CONSOLIDACIÓN CON ALMIDÓN

Autora: PATRICIA ROMANO TRIGUERO

Director: FRANCISCO J. VELASCO LÓPEZ

Leganés, 2003



*A los que amo,
a los que aman.*



*"No conozco ningún camino que conduzca al éxito,
sólo uno que conduce al fracaso seguro: querer
contentar a todos"*

Platón

*Cuando Jesús arrojó del templo
a los estupefactos mercaderes
los defenestrados juraron vengarse*

*durante casi dos milenios se reunieron
en roma en París en Wall Street
en Londres en la Meca en las Malvinas*

*se entrenaron disparando dardos
contra un Cristo de cartón piedra
y para darse ánimos lo insultaban
en arameo en fenicio en hebreo
en árabe en griego en cananeo
y últimamente en polaco y en inglés*

*con paciencia batracia los mercaderes
esperaron al vicario apropiado y entonces
invadieron triforio y tabernáculo
naves laterales y presbiterio
y con la imprescindible bendición papal
expulsaron del templo a Jesús nazareno*

Mario Benedetti, "El olvido está lleno de memoria".

*"Y entendí, lo entendí con los huesos y con
la sangre, qué se siente cuando las grandes
palabras, las declaraciones pomposas y las
decisiones erróneas de quienes nos
manejan conducen a la aniquilación de
cuanto hemos construido y amado"*

Maruja Torres, "Mujer en guerra; más
masters da la vida".

Agradecimientos

Todo aquél que se haya enfrentado al reto de escribir una tesis doctoral se sentirá identificado al leer el primer capítulo del libro de Lucía Etxebarria "De todo lo visible y lo invisible", en el que la protagonista se encuentra *bajando, bajando, bajando*, y al minuto siguiente *subiendo, subiendo, subiendo*. Los momentos de euforia en los que crees haber descubierto *El efecto de los rayos gamma sobre las margaritas* se suceden a aquellos en los que sólo quieres abandonar el barco que se hunde como en *El motín de la Bounty*.

Cuando te encuentras por primera vez recopilando datos, interpretando resultados e intentando dar coherencia a la masa ingente de información que has reunido en varios años de investigación, te sientes como tratando de reconstruir *Pekín* tras *cincuenta y cinco días* de cruentas batallas, o como intentando levantar Tara, tras toda una Guerra de Secesión y sin Rhett Butler. Incluso llegas a pensar algo así como: "a Dios pongo por testigo, que jamás volveré a escribir una tesis". Pero *El día más largo* acaba, y al tener el manuscrito en las manos, finalmente, sientes que todos los esfuerzos realizados han merecido la pena, bueno, casi todos. Y también te das cuenta de que nunca hubieras llegado al final de este camino sin la ayuda de tantas y tantas personas, esas *Vidas cruzadas*, que con su apoyo, ya sea personal o profesional, o ambos a la vez, lo han hecho posible.

Por eso quiero agradecer a mi director de tesis, Francisco Velasco, por ser para mí como Yoda para Luke Skywalker, y enseñarme mucho de lo que he aprendido en estos años sobre la pulvimetalurgia.

A José Manuel Torralba, por ser mi particular *Vito Corleone*, por confiar en mí y darme la oportunidad de colaborar en este interesante proyecto que es la consolidación con almidón.

A Elena, Elisa y Toñi, mi *Comunidad del anillo*, listas para colaborar, dar opinión, ayudar cuando ha hecho falta, y también escuchar y apoyar. Gracias por todo.

A Mónica, Alejandro y Belén por estar dispuestos siempre a echar una mano y a averiguar *Donde la verdad se esconde*.

A mis compañeras Nermein y Elena, por permanecer las tres juntas soportándonos en los buenos y malos ratos, unidas, tanto como *Las brujas de Eastwick* frente a Jack Nicholson.

A todo el grupo de metalurgia de polvos Laura, M^a Luisa, Gemma, Dani, Cristina, Susana, Juana, Miguel Ángel, Maru, Antonio, Asun, Toni, Diego, Paco, Juan Carlos, Luis, José Manuel, Jaime, a todos por igual, por haber tenido siempre un momento para mí, por vuestro apoyo y amistad. Gracias a todos, un equipo tan bueno como el de *El golpe*. También a los *Juan Salvador Gaviota*, que ya volaron a otros lugares, Nuria, Chema, Lucas y Nati.

A todo el grupo de polímeros, en especial a Dania, Silvia, María, Berna y Juan Carlos, *Una pandilla de altura*, por su ayuda así como a Juan Baselga por sus interesantes razonamientos a lo *En bandeja de plata*. Y a Charo, por un trabajo mejor que el de Melanie Griffith en *Armas de mujer*. A Joao, a quien espero encontrar muy pronto en su *Ciudad de Dios*.

Esta tesis no hubiera sido lo que es sin Ola Lyckfeldt. Nunca podré agradecer bastante su generoso apoyo y su disponibilidad durante todo el tiempo que trabajé en el Instituto de Cerámica de Suecia (SCI), en Göteborg. Su *Sexto sentido*, me ayudó a *Abrir los ojos* al mundo del "starch consolidation".

Gracias por supuesto a Birgitta, Martín, Monica y el personal del SCI así como al grupo de metalurgia de la Universidad de Chalmers en especial al profesor Lars Nyborg por su ayuda en todo cuanto necesité utilizar de sus laboratorios. Gracias a Höganäs, en España, a Reyes Pons y Ramón Martínez y en Suecia al doctor Yang Yu y a su equipo.

En especial, de Suecia, recuerdo a Simon, Anna y a Germán Maldonado, pertenecientes a mi *Club de los poetas muertos*, por tantas horas de paseos, cenas y charlas, por hacer muy feliz mi estancia en Suecia, y por descubrirme la multitud de lenguas en las que se puede expresar la amistad. Ellos crearon en mi una especie de *síndrome*, no de *Chinatown* ni tan siquiera de *Estocolmo*, sólo de Göteborg.

Otra parte muy importante de esta tesis fue realizada en Dresden, en la Universidad Técnica y en el Fraunhofer Institute. Gracias al inestimable apoyo del profesor Bernd Kieback y del doctor Klaus Wieters, mi estancia en Alemania fue, además de productiva, muy placentera. Y a ello también contribuyeron los miembros del grupo de Materiales de la Universidad, Fritz Hennig, Ines Gregorius y otros muchos compañeros, en especial Kati y Victor, a los que agradezco infinito su ayuda, y sobre todo su amistad. A Raúl y esas pocas películas que pudimos ver en el cine sin doblar al alemán. También descubrí que *Berlín está en Alemania*.

A la empresa TraterIber, por su amable atención y su disponibilidad.

Y ahora no quisiera olvidarme de la otra parte de mi vida, la que no está relacionada directamente con esta tesis, pero si indirectamente, después de mis interminables charlas monotema. A Hugo, Amparo, Chus y Marta. A mi *Círculo de amigos*, gracias por apoyarme cuando me he encontrado *Lejos del cielo* o cuando he creído llegar a ver *Mi vida sin mí*.

A Charo, Emily y Maria Eugenia, por nuestros viajes y más viajes, por esa *Vuelta al mundo en 80 días* que aún tenemos pendiente.

A mis padres, a los que yo veo siempre *En el estanque dorado*. Sin su coraje, su lucha constante, no habría llegado hasta aquí. Donde ellos estén, estará mi *Lugar en el mundo*. Y a mi hermana y mi cuñado, *Happiness*. A mis primos Romano, *la familia Von Trapp*. A la tía, seguro que allí donde estés te acuerdas de nosotros. Y a mi otra familia, la holandesa, por ayudarme en el *descubrimiento de Harry Mulisch y de Stechelberg*.

Y sobre todo a mi *holandés errante*.

To David, "my north, my south, my east and west. My working week and my sunday rest. My noon, my midnight, my talk, my song".

"Thanks for lighting my morning sky".

"Don't be surprised if I love you for all that you are. I couldn't help it, it's all your fault".

Thank you for teaching me that the best things you can find are always at the end of the CD.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Índice de Contenidos

PREFACIO	1
RESUMEN	3
ABSTRACT	5
OBJETIVOS	9

CAPÍTULO 1. CONSOLIDACIÓN CON ALMIDÓN

1.1. GRADO DE INNOVACIÓN DEL PROCESO	15
1.2. CAMPO DE APLICACIÓN DEL ALMIDÓN	18
1.3. UTILIZACIÓN DE POLVOS DE ACERO RÁPIDO	21
1.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	23

CAPÍTULO 2. INTRODUCCIÓN A LOS ACEROS RÁPIDOS PULVIMETALÚRGICOS

2.1. REVISIÓN HISTÓRICA	29
2.2. ACEROS RÁPIDOS PULVIMETALÚRGICOS	31
2.2.1. Introducción	31
2.2.2. Efecto de los elementos de aleación	33
2.2.3. Producción de aceros rápidos pulvimetalúrgicos	37
2.2.4. Sinterización de los aceros rápidos	40
2.2.4.1. Aproximación a la sinterización de aceros rápidos	40
2.2.4.2. Influencia de las atmósferas de sinterización	40
2.2.4.3. Nuevas tendencias en el desarrollo de aceros rápidos pulvimetalúrgicos	44
2.2.5 Tratamientos térmicos en aceros rápidos	47
2.3. MOLDEO POR INYECCIÓN DE ACEROS RÁPIDOS	50
2.3.1. Introducción	50
2.3.2. Características de los ligantes empleados en MIM	52
2.3.2.1. Generalidades	52
2.3.2.2. Etapa de eliminación de los aditivos orgánicos	53
2.3.3. Influencia del ligante en la sinterización	55
2.3.4. Sinterización de aceros rápidos obtenidos por MIM	56
2.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

CAPÍTULO 3. INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS

3.1. ALMIDÓN	67
3.1.1. Química del almidón	67
3.1.2. Proceso de gelificación	69
3.2. AGENTE AGLUTINANTE: GOMA DE XANTANO	73
3.2.1. Características	74



3.3. AGENTE DISPERSANTE: ÁCIDO POLIACRÍLICO	75
3.3.1. Química superficial de las partículas y reología	75
3.3.2. Proceso de dispersión	76
3.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

CAPÍTULO 4. MATERIALES EMPLEADOS Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL81

4.1. MATERIALES EMPLEADOS	83
4.1.1. Polvos metálicos	83
4.1.2. Materiales orgánicos	87
4.1.2.1. Almidón	87
4.1.2.2. Aglutinante	88
4.1.2.3. Dispersante	89
4.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	90
4.2.1. Diagrama de flujo del proceso	90
4.3. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

CAPÍTULO 5. ESTUDIO REOLÓGICO DURANTE EL CONFORMADO DE LOS ACEROS97

5.1. INTRODUCCIÓN A LA REOLOGÍA	99
5.1.1. Definiciones más importantes	99
5.1.2. Reología de polímeros que forman geles	102
5.1.3. Comportamiento reológico de las suspensiones	103
5.1.3.1. Influencia de la fracción de sólidos	103
5.1.3.2. Influencia de la velocidad de cizalladura	103
5.1.3.3. Influencia de la temperatura	104
5.1.3.4. Influencia de las partículas y sus características	104
5.1.4. Tipos de reómetros	105
5.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	106
5.2.1. Equipos y ensayos realizados	106
5.2.2. Mezclas con los materiales evaluados	106
5.2.2.1. Selección y optimización de los compuestos orgánicos	106
5.2.2.2. Evaluación de las mezclas polvo-sistema ligante	108
5.3. EFECTO DE LA CANTIDAD DE DISPERSANTE	109
5.4. EFECTO DEL TIPO DE AGLUTINANTE	111
5.5. EFECTO DEL TIPO DE ALMIDÓN	113
5.6. CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE LAS MEZCLAS	115
5.6.1. Caracterización de la viscosidad de las mezclas con los aceros	116
5.6.1.1. Viscosidad de las mezclas con acero rápido M2	116
5.6.1.2. Viscosidad de las mezclas con acero rápido T15	118
5.6.2. Caracterización del módulo G' en las mezclas con los aceros	119
5.6.2.1. Módulo de almacenamiento para las mezclas con acero rápido M2	119
5.6.2.2. Módulo de almacenamiento para las mezclas con acero rápido T15	121
5.7. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS	122
5.8. CONCLUSIONES PARCIALES	123

5.9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	124
--	------------

CAPÍTULO 6. MÉTODO DE CONFORMADO Y EVALUACIÓN DE PROPIEDADES EN VERDE

6.1. INTRODUCCIÓN	129
6.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	130
6.2.1. Preparación y conformado de las mezclas	130
6.2.2. Evaluación de las propiedades de las muestras en verde	131
6.2.2.1. Evaluación de la densidad en verde	132
6.2.2.2. Evaluación de la resistencia a flexión en verde	132
6.2.2.3. Determinación de la homogeneidad de los compactos en verde	133
6.3. EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS	134
6.3.1. Densidad en verde	134
6.3.2. Resistencia a flexión en verde	136
6.3.3. Evaluación óptica de las muestras en verde	138
6.4. CONCLUSIONES PARCIALES	141
6.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	142

CAPÍTULO 7. ANÁLISIS TÉRMICO Y ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

7.1. INTRODUCCIÓN	147
7.1.1. Introducción al análisis térmico	147
7.1.1.1. Termogravimetrías	147
7.1.1.2. Análisis térmico diferencial	148
7.1.2. Eliminación de compuestos orgánicos vía descomposición térmica	150
7.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	152
7.2.1. Análisis térmico	153
7.2.2. Evaluación de los ciclos de eliminación propuestos	153
7.2.3. Evaluación de los compactos en marrón	153
7.3. EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS	154
7.3.1. Ensayos de análisis térmico diferencial y termogravimetría	154
7.3.1.1. Ensayos de DTA/TGA simultáneos para los compuestos orgánicos	154
7.3.1.2. Ensayos de TGA para las mezclas polímero-metal en atmósfera de N ₂ -5H ₂	155
7.3.1.3. Ensayos de TGA para las mezclas polímero-metal en atmósfera de argón	160
7.3.1.4. Espectrometría de masas asociada a TGA	162
7.3.1.5. Ensayos de DTA para las mezclas polímero-metal en atmósfera de N ₂ -5H ₂	164
7.3.2. Análisis de carbono y oxígeno durante la eliminación de orgánicos	166
7.3.2.1. Resultados obtenidos para el acero M2	166
7.3.2.2. Resultados obtenidos para el acero T15	170
7.3.2.3. Comparación entre los datos obtenidos con la eliminación en horno para ambos aceros	172
7.3.3. Evaluación de los compactos en marrón	174
7.4. CONCLUSIONES PARCIALES	175
7.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	176

CAPÍTULO 8. SINTERIZACIÓN DE LOS ACEROS RÁPIDOS	183
8.1. INTRODUCCIÓN	185
8.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	185
8.2.1. Sinterización del acero T15	185
8.2.1.1. Influencia de la temperatura de sinterización	185
8.2.1.2. Influencia de la atmósfera de sinterización	186
8.2.1.3. Influencia del tipo de ciclo	186
8.2.1.4. Influencia del tiempo de sinterización	186
8.2.1.5. Selección de las condiciones óptimas de sinterización	186
8.2.2. Sinterización del acero M2	187
8.2.2.1. Influencia de la atmósfera de sinterización	187
8.2.2.2. Influencia de la temperatura de sinterización	187
8.2.3. Evaluación de las muestras	188
8.3. EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS	190
8.3.1. Sinterización del acero T15	190
8.3.1.1. Influencia de la temperatura de sinterización	190
8.3.1.2. Influencia de la atmósfera de sinterización	196
8.3.1.3. Influencia del tipo de ciclo	200
8.3.1.4. Influencia del tiempo de sinterización	203
8.3.1.5. Selección de las condiciones óptimas de sinterización	205
8.3.2. Sinterización del acero M2	210
8.3.2.1. Influencia de la atmósfera de sinterización	210
8.3.2.2. Influencia de la temperatura de sinterización	215
8.3.3. Importancia del ciclo de eliminación de compuestos orgánicos en la sinterización	222
8.4. CONCLUSIONES PARCIALES	223
8.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	224
CAPÍTULO 9. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS	227
9.1. INTRODUCCIÓN	229
9.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	231
9.2.1. Tratamiento estadístico de los datos reológicos	231
9.2.2. Tratamiento estadístico de todos los resultados	231
9.3. EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS	232
9.3.1. Análisis estadístico de los resultados de la reología	232
9.3.2. Análisis estadístico de los resultados globales	235
9.3.2.1. Acero M2	235
9.3.2.2. Acero T15	237
9.4. CONCLUSIONES PARCIALES	241
9.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	242
CAPÍTULO 10. CONCLUSIONES Y LÍNEAS DE FUTURO	245
10.1 CONCLUSIONES	247
10.2. LÍNEAS DE FUTURO	251

ANEXO: TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE LAS MEZCLAS ELEGIDAS	253
A.1. INTRODUCCIÓN	257
A.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	258
A.3. EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS	259
A.3.1. Acero M2: comparación de sus propiedades, tratado y sin tratar térmicamente	259
A.3.1. Acero T15: comparación de sus propiedades, tratado y sin tratar térmicamente	262
A.4. CONCLUSIONES	265
A.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	266

Prefacio

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada en el Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Carlos III de Madrid, gracias al soporte económico proporcionado por una beca FPU del Ministerio de Educación y bajo el marco de un proyecto europeo Brite-Euram, contrato nº BRPR-CT98-0626, perteneciente al V Programa Marco de la Unión Europea, "Net-shape manufacture of steel parts by water based forming and liquid phase sintering". En este proyecto han participado las universidades Technische Universität Dresden (Dresden, Alemania), Chalmers Techniska Högskola, (Göteborg, Suecia) y la Universidad Carlos III de Madrid (Leganés, España), además de las empresas Höganäs AB (Suecia), principal productor de polvo de hierro del mundo, Sintermetal perteneciente al grupo MIBA con sede en Barcelona (España) y el Svenska Keraminstituten (SCI), (Göteborg, Suecia). Una parte de la experimentación ha sido llevada a cabo en las universidades de Dresden y de Chalmers y en el Instituto de Cerámica de Suecia, SCI.



Resumen

En esta Tesis Doctoral se ha estudiado la posibilidad de desarrollar un nuevo método de procesado para aceros rápidos pulvimetalúrgicos. Este método, aplicado ya con éxito en el conformado de materiales cerámicos, se denomina "Consolidación con almidón".

El desarrollo de un nuevo método implica una optimización de las etapas por las que el material ha de pasar y por ello se han llevado a cabo experimentos para caracterizar las muestras tras el conformado (en verde), tras la eliminación de los compuestos orgánicos (en marrón), y por último, tras la sinterización.

Se ha puesto especial cuidado en evaluar las propiedades reológicas de las diferentes mezclas, así como la influencia de la cantidad de almidón y de polvo en las propiedades finales. La resistencia a flexión de los compactos en verde, así como su densidad también se han tenido en cuenta. Se utilizó el análisis térmico como herramienta básica para el diseño de un ciclo óptimo de eliminación de compuestos orgánicos a la vez que se compararon estos resultados con los obtenidos en un horno convencional. Se consideraron distintas atmósferas, tiempos y temperaturas.

La evaluación del contenido en carbono y en oxígeno fue crucial en cada una de las etapas ya que permitió ajustar sus valores de cara a las propiedades mecánicas finales del material. Una vez se eligieron las mezclas con mejores propiedades para cada tipo de acero, se llevaron a cabo tratamientos térmicos con el fin de presentar una vía óptima de procesado para estos aceros.

Abstract

This PhD thesis deals with a new manufacturing method for the production of P/M high-speed steels. This method, already successful with ceramic materials, is called Starch Consolidation.

The development of a brand-new process implies the optimization of every step. Therefore, experiments have been conducted in order to characterize the samples after forming, after debinding and after sintering.

Special attention has been given to the evaluation of the rheological properties of the different slurries and to the influence of the amount of starch and solids loading on the final properties. Bending strength of green samples as well as density were also evaluated. Thermal analysis was used as an instrument for the optimum debinding cycle design. The results were compared to the results obtained in a conventional furnace varying time, temperature and atmosphere.

Carbon and oxygen content control in every step allowed to improve ultimate mechanical properties. After the evaluation of the results in terms of general properties, the best materials were selected for heat treatment. Finally, it was possible to present a new processing route, optimized for the manufacturing of P/M high-speed steels.

OBJETIVOS

Objetivos

La consolidación con almidón (CA) es una técnica que pertenece al grupo de las llamadas de consolidación directa, y fue inicialmente empleada en la fabricación de cerámicas porosas y materiales biomédicos, aprovechando las inigualables características químicas del almidón. Posteriormente y dado su éxito, se comenzó a utilizar en el conformado de piezas metálicas. Se presenta como una alternativa al moldeo por inyección y la compactación convencional de piezas pulvimetalúrgicas. Es posible emplear la CA cuando se desea fabricar piezas de geometrías muy complicadas o series de pocas unidades ya que posee una gran versatilidad en cuanto a diseño de piezas. Además tiene la ventaja de utilizar muy poca cantidad de elementos orgánicos, en general menos del 1% en peso, lo que facilita su posterior eliminación.

Sin embargo el conocimiento de esta técnica aplicada a polvos metálicos, en especial a aceros rápidos con un tamaño de partícula pequeño, es muy vago. No existe apenas bibliografía con respecto, por ejemplo, a las cantidades de elementos orgánicos, además del almidón, que serían adecuadas para cada porcentaje de polvo metálico empleado. Así mismo tampoco está optimizada la carga máxima de sólidos adecuada para conseguir unas buenas propiedades mecánicas finales. Y por último, no se conocen los mecanismos involucrados en las reacciones entre el metal y los compuestos orgánicos así como la influencia de la atmósfera, el tiempo o la temperatura en cada una de las mezclas posibles.

El objetivo general de esta Tesis se podría definir como el **desarrollo o puesta a punto de un proceso de obtención de aceros rápidos pulvimetalúrgicos basado en técnicas de Consolidación con Almidón**. Este proceso incluiría desde el conformado de las piezas, donde se aprovecha la capacidad del almidón para hacer rígidas estructuras en presencia de agua y a cierta temperatura, hasta la optimización del proceso de sinterización, empleando diversas temperaturas, tiempos y atmósferas, pasando por la etapa de eliminación de los compuestos orgánicos y el control del contenido final de carbono y oxígeno de las muestras. La etapa final del proceso consistiría en la elección de los materiales que mejores propiedades hayan presentado a lo largo de las diferentes etapas del proceso y la aplicación de tratamientos térmicos con el fin de obtener una pieza final de características similares a las obtenidas por cualquiera de las rutas convencionales.

Para conseguir una evaluación adecuada de los resultados se consideró necesaria la utilización de técnicas de análisis térmico, muy útiles a la hora de entender el comportamiento de los materiales con la temperatura.



Así, el empleo de técnicas como el análisis térmico diferencial (DTA) o la termogravimetría (TGA) fue imprescindible para adquirir un conocimiento profundo de las reacciones que tienen lugar durante las sucesivas fases de calentamiento y enfriamiento del proceso. El análisis y comprensión de estos resultados sirvió para diseñar ciclos adecuados de eliminación de los polímeros.

Una de las características más importantes de estos aceros es su profunda dependencia del contenido en elementos de aleación. Eso hace que sean muy difíciles de sinterizar ya que es necesario tener un control muy preciso de la temperatura. A la hora de diseñar el ciclo de sinterización más adecuado para cada material se recurrió a la ayuda del programa Thermo-Calc®, una herramienta matemática que permite diseñar diagramas de fase de forma teórica teniendo en cuenta los distintos elementos de aleación. Sin embargo hay que tener en cuenta que dicho programa actúa sin evaluar la posible interferencia de la atmósfera de sinterización, interferencia que en la práctica ocurre. Por eso esta herramienta es sólo un punto de partida, es necesaria la experimentación para confirmar las temperaturas predichas por el programa.

Así el objetivo general se puede desglosar en varios parciales:

1. Optimizar el comportamiento reológico de las mezclas evaluadas para que el conformado de las piezas sea lo más efectivo posible.
2. Evaluar las propiedades en verde de los compactos para conocer la resistencia de éstos a ser manipulados.
3. Conocer e interpretar las reacciones que tienen lugar durante el calentamiento de las muestras y la influencia de los tiempos, atmósferas y temperaturas empleadas.
4. Optimizar la etapa de sinterización obteniendo unas buenas propiedades mecánicas. Seleccionar los materiales que presentaron el mejor compromiso entre propiedades.
5. Elegir la mezclas de cada acero que mejores características presentaron ofreciendo un ciclo completo de procesado.

INTRODUCCIÓN

Capítulo 1. Consolidación con Almidón

1.1. GRADO DE INNOVACIÓN DEL PROCESO 15

1.2. CAMPO DE APLICACIÓN DEL ALMIDÓN 18

1.3. UTILIZACIÓN DE POLVOS DE ACERO RÁPIDO 21

1.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS. 23

1.1. GRADO DE INNOVACIÓN DEL PROCESO.

En el campo del procesado de polvos tanto metálicos como cerámicos se han desarrollado nuevos métodos de conformado que en conjunto se denominan "Técnicas de Consolidación Directa" (TCD).

El principio de estas técnicas se basa en la obtención de componentes a los que se da forma mediante la transformación de una suspensión de polvos en un material rígido sin compactación ni eliminación del disolvente. La conformación tiene lugar mediante el "bloqueo" de la suspensión de polvo previamente mezclada y evitando efectos de segregación. La ventaja es una buena homogeneización del material lo cual permite el control de la variación dimensional durante el proceso de sinterización, es decir, las dimensiones definitivas del componente. El mecanismo de la solidificación o consolidación de una suspensión de polvo puede ser ¹:

- a) Una reacción de polimerización ("Gel Casting").
- b) Una reacción de desestabilización ("Direct Coagulation Consolidation", DCC).
- c) Reacciones de policondensación ("Hydrolysis Assisted Solidification", HAS).
- d) Una reacción de enfriamiento ("Quick Set").

Sus principales desventajas son:

- la utilización de iniciadores tóxicos acuosos en el gel de colada.
- la formación de cristales de hielo en sistemas acuosos durante el enfriamiento.
- las contracciones provocadas al usar solventes orgánicos durante el enfriamiento.
- la poca flexibilidad de la muestra en estado húmedo (en DCC y HAS).

Existen algunos métodos de reciente desarrollo, como la consolidación de piezas a partir de la gelificación de una proteína. Las proteínas utilizadas son agrupaciones de polímeros que tienen forma esférica y con un tamaño de partícula de nanómetros, lo que no dejará apenas poros una vez eliminadas durante la sinterización. La figura 1.1 muestra el proceso de conformado de la pieza durante el proceso ².

Otro método de reciente puesta a punto es un proceso para la obtención de piezas tanto metálicas como cerámicas utilizando el carragenato como elemento aglutinante ³ o mezclas de éteres celulósicos ⁴.

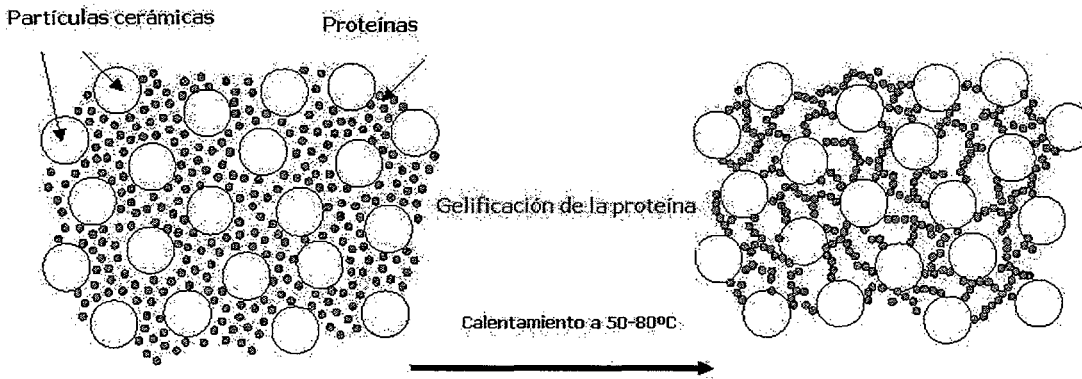


Figura 1.1. Desarrollo del proceso de conformado de materiales utilizando proteínas ².

En este trabajo se estudia una nueva técnica de conformado perteneciente a la familia de las TCD, denominada Consolidación con Almidón (CA), basada en el uso del almidón como elemento que aglutina y solidifica el material. Esta técnica consiste en la adición de pequeñas cantidades de almidón a una suspensión de agua y polvo metálico muy concentrada, tras lo cual se vierte en un molde y se calienta alrededor de 70°C. Este calentamiento produce la solidificación de la mezcla debido, fundamentalmente, a la absorción de agua por parte del almidón y a su capacidad para formar un gel. La pieza puede ser desmoldeada en estado húmedo o dejar secar en el molde para su posterior desmoldeo. Tras éste la pieza tiene suficiente consistencia para ser manipulada con facilidad ¹.

El siguiente paso es análogo al "debinding" de un proceso de moldeo por inyección de metales, la eliminación del material orgánico en las piezas, pero en este caso, se realiza de forma muy sencilla ya que el contenido en compuestos orgánicos es de apenas el 1% en peso mientras que en el MIM puede llegar al 40%. Esto es una ventaja adicional ya que permite un mejor control del ciclo y de las grietas o deformaciones causadas durante la eliminación del polímero. Posteriormente, la pieza ya está lista para ser sinterizada a las temperaturas y tiempos adecuados para el material empleado. Esta técnica garantiza además una variación dimensional uniforme en toda la pieza.

La consolidación con almidón ofrece también la ventaja de ser un proceso respetuoso con el medio ambiente ya que ^{5,6}:

- a) El almidón es un producto natural y una fuente renovable que procede de las semillas de los cereales o de sus raíces.
- b) Se dispersa fácilmente en agua y es insoluble a temperatura ambiente, pero forma un gel al elevarse la temperatura de la solución (alrededor de 70°C).
- c) Se utilizan pequeñas cantidades de almidón por lo que es fácil su eliminación.
- d) Es una técnica simple, de bajo coste y con poco consumo de energía.

Debido al bajo coste del proceso, la consolidación con almidón ofrece la posibilidad de manufacturar componentes pulvimetalúrgicos de forma económica incluso en series pequeñas. Esta técnica se puede utilizar para la producción de piezas con formas complejas (que no son factibles empleando compactación uniaxial), así como componentes de gran tamaño, muy difíciles de conformar por medio de otras técnicas debido a la tensión crítica que se produce en el momento de retirar el aglutinante. El almidón se descompone sin fundirse, otra ventaja adicional ya que de otro modo la pieza podría deformarse. En realidad se transforma directamente en gas para ser eliminado rápidamente. Esto es especialmente favorable en el caso de materiales pulvimetalúrgicos que suelen formar una red de poros más amplia que en el caso de los materiales cerámicos. En general se minimizan los fenómenos de segregación, homogeneizando el material, lo cual favorece la aptitud para el sinterizado y la obtención de componentes con dimensiones y tolerancias apropiadas ¹.

La consolidación con almidón se fundamenta en un principio basado en la propiedad física del almidón de absorber agua durante el calentamiento a una determinada temperatura, modificando químicamente su estructura, y convirtiéndose en un gel. La figura 1.2 ilustra este proceso de una forma clara ⁷.

Durante el proceso de mezclado no existe interacción química entre las partículas de polvo y las de almidón. En el momento en que el calentamiento alcanza temperaturas de alrededor de 50-60°C se inicia el proceso de absorción de agua por parte del almidón. La temperatura y el tiempo no tienen apenas influencia en el modo y la cantidad de agua que es absorbida. La consolidación se produce en un lapso de tiempo muy corto y tras ella es posible desmoldear la pieza y dejarla enfriar o hacer el enfriamiento en molde y posteriormente desmoldear.

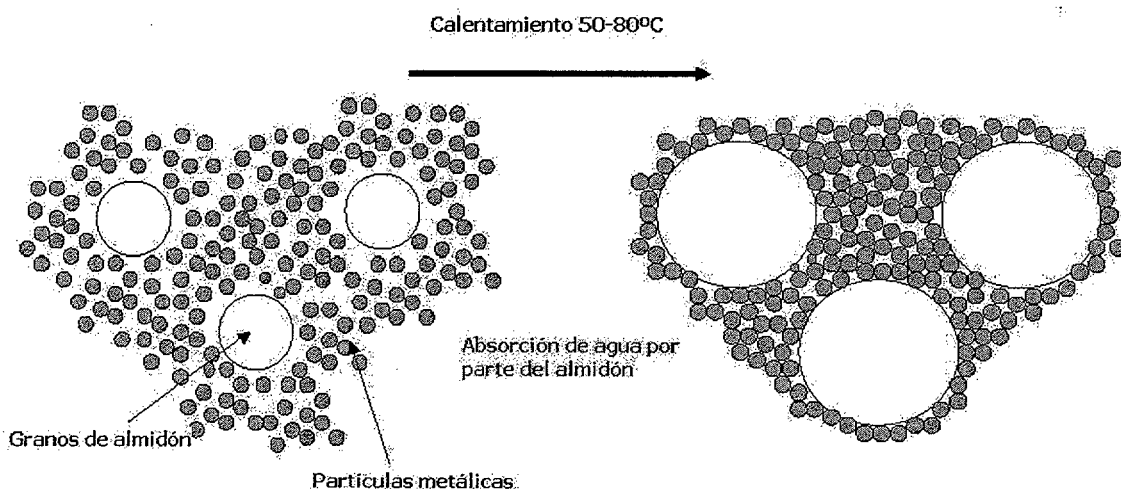


Figura 1.2. Desarrollo de un proceso de consolidación con almidón ⁷.



1.2. CAMPO DE APLICACIÓN DEL ALMIDÓN.

Una de las primeras referencias a la utilización del almidón como elemento aglutinante en el campo de la construcción ha salido a la luz recientemente. En China, en el desierto del Gobi se ha descubierto una ciudad que ha permanecido enterrada bajo la arena durante mil años. Uno de los hechos que más ha sorprendido a los expertos ha sido el encontrar trazas de lo que suponen era una muralla de alrededor de 30 metros de espesor que rodeaba y protegía a la ciudad, enteramente blanca. Análisis más detallados de la composición de los ladrillos han determinado que el material consistía en arena blanca o de color claro endurecida a partir de su mezcla con el agua que utilizaban para hervir el arroz del que diariamente se alimentaban. Los expertos creen que la mezcla de la arena con el agua caliente que contenía grandes cantidades de almidón, formaba una pasta que se vertía en unos moldes y dejaba enfriar para el posterior desmoldeo de los ladrillos. Así mismo algunos científicos han asegurado que la calidad del material en cuanto a resistencia y acabado no tenía nada que envidiar a otros materiales de construcción de la época y que podrían considerarse "tan duros como la piedra"^{8,9}.

En general, aunque el campo más importante de aplicación del almidón es el alimentario, existen gran variedad de aplicaciones fuera de dicho área, y cada una de ellas requiere unas características funcionales muy particulares. Incluso en las aplicaciones más básicas, que no son relativas a la industria alimentaria se emplean almidones de muy alta calidad. Los almidones que se utilizan en adhesivos se tratan con ácidos o con álcalis modificados con agentes oxidantes, sales y alcoholes. Los almidones utilizados en la industria textil se esterifican, oxidan y tratan con agentes químicos¹⁰.

El empleo de este tipo de almidones tan caros se da sobre todo en la industria del papel, donde se utiliza para una gran cantidad de aplicaciones. Los almidones proporcionan más fortaleza a los tejidos y a los papeles de baño, y además permiten el uso de papel reciclado en cajas de cartón y en bolsas de papel. La creciente demanda de productos biodegradables ha supuesto una ventaja adicional para el uso del almidón, en películas transparentes y hojas. El volumen de almidón utilizado fuera de la industria alimentaria está creciendo y se basa en las características funcionales de cada producto individual.

El almidón utilizado en la industria es un indicador de la economía de un país. Durante épocas de recesión, el volumen de almidón que no se utiliza en alimentación decae considerablemente. Pero una economía activa necesita materiales de construcción para edificios, plantas industriales y casas; se necesita papel para embalar, envolver y escribir, cajas de cartón, adhesivos, etc. Al crecer la economía, crece el volumen de almidón que se utiliza fuera de la industria de la alimentación.

La tabla I.1 muestra un resumen de las actividades industriales más importantes en las que se encuentra involucrado el almidón.

Tabla I.1. Diversas aplicaciones del almidón fuera de la industria alimentaria ¹⁰.

Adhesivos	Industria Metalúrgica
Pegamentos en caliente	Aglutinante en fundición
Sellos, sobres, colas para libros	Aditivo para materiales sinterizados
Etiquetas (normales y antihumedad)	Aglutinante para colada
Adhesivos para madera y laminación	Industria Textil
Industria del automóvil	Acabado de telas
Adhesivos por presión	Imprimación de color
Bolsas de papel	Industria Cosmética y Farmacéutica
Industria de Explosivos	Polvos cosméticos
Amplio rango de agentes aglutinantes	Maquillajes
Industria Papelera	Jabones
Medidas internas	Cremas faciales
Retención de relleno	Agente dispersante en pastillas
Medida de superficies	Recubrimiento de pastillas
Recubrimiento de papel (normal o de color)	Industria Minera
Papel carbón	Flotación de menas
Productos de higiene femenina	Sedimentación de menas
Industria de la Construcción	Aceites para taladro de pozos
Ligante en bloques de cemento	Usos diversos
Ligante en arcilla, cal y asbestos	Plásticos biodegradables
Recubrimientos aislantes	Baterías
Adhesivo en contra chapados	Impresión de circuitos
Aglutinante en yeso	Acabado de cuero
Relleno para pinturas	

La utilización del almidón en el campo de los materiales pasa por la preparación de disoluciones en las que la caracterización de sus propiedades es uno de los objetivos principales. La aplicación del almidón en el campo de los plásticos está siendo de particular interés. Así, por ejemplo, se han desarrollado materiales compuestos de almidón y polímeros solubles que se dispersan con facilidad en agua ¹¹⁻¹³. Pero los contenidos de almidón en estas tecnologías se han tenido que limitar, sobre todo por el descenso que causan en las propiedades mecánicas de los materiales. Actualmente se trabaja en la caracterización de las propiedades reológicas de almidones con comportamiento termoplástico y propiedades similares al poliestireno y al polimetilmetacrilato ^{14,15}, así como en la evaluación de las propiedades mecánicas de mezclas de estos almidones con poliolefinas ^{16,17}.

La evaluación de las propiedades dieléctricas de las soluciones acuosas determina el comportamiento de los almidones en la suspensión y en mayor medida, ayuda a decidir de qué forma se debe calentar el material. En definitiva, estas propiedades afectan a la movilidad de las partículas en las suspensiones durante los procesos de gelificación ¹⁸.

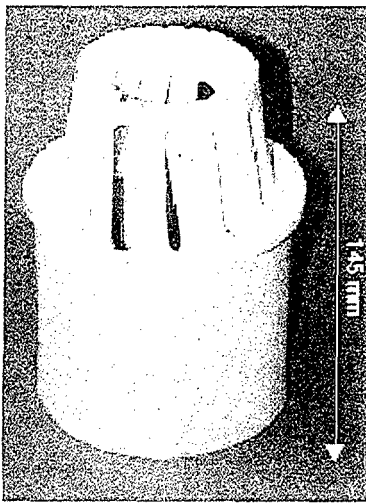
En el campo del moldeo por inyección de polvos, el almidón ofrece una alternativa a los ligantes tradicionales de tipo no degradable, ya que es muy abundante en la naturaleza y es compatible con muchos materiales cerámicos y metálicos. Si se controla adecuadamente su hidrólisis, el almidón, químicamente modificado para mejorar sus propiedades, puede proporcionar un amplio espectro de condiciones de procesado, adecuado para ambos tipos de polvos, metálicos y cerámicos ^{19,20}.

Existen algunas otras aplicaciones del almidón, por ejemplo como protección del aluminio contra la corrosión. La utilización de películas de almidón de patata en forma de recubrimiento primario para sustratos de aluminio, se lleva a cabo a partir de la catálisis-oxidación del almidón modificado con nitrato de amonio y cerio. Este mecanismo no sólo protege el sustrato contra la corrosión, sino que además proporciona una excelente adhesión entre el sustrato y el recubrimiento superficial final, que en este caso es el poliuretano ²¹.

1.3. UTILIZACIÓN DE POLVOS DE ACERO RÁPIDO.

La consolidación con almidón (CA) se ha aplicado con éxito al conformado de materiales cerámicos^{18,19,20,22-25}. Esta técnica permite la fabricación de cerámicas porosas, como las utilizadas en aislamientos térmicos, filtros de membrana o quemadores, así como para las biocerámicas²⁶. El único problema que se puede presentar a la hora de elegir el material, es que la técnica utiliza suspensiones de base acuosa. Existen multitud de posibilidades futuras en la aplicación de este proceso, ya que se pueden introducir modificaciones para controlar propiedades o aspectos de las mezclas adicionando otros compuestos orgánicos, como por ejemplo algunos de los utilizados como ligantes en el moldeo por inyección de polvos que mejorarían las resistencias en verde de las piezas²⁷.

Las figuras 1.3 y 1.4 muestran piezas cerámicas obtenidas por colada y conformadas gracias a la consolidación con almidón.



Un área muy interesante y prometedora es la producción de estructuras laminadas que posean una muy alta resistencia al choque térmico. Esta excelente resistencia se consigue gracias a la alternancia de capas de material denso y poroso. Se están obteniendo buenos resultados aplicados al Si_3N_4 ya que se pueden fabricar cuerpos rígidos utilizando un 2 % en peso de aditivo orgánico y sinterizando posteriormente en atmósfera gaseosa²⁸.

Existen además otros tipos de cerámicas como la Al_2O_3 , la cordierita y cerámicas para aislamiento térmico, que se están conformando a partir de la consolidación con almidón²⁹.

Figura 1.3. Pieza obtenida mediante consolidación con almidón²⁸.

Las primeras referencias a la utilización de esta técnica con materiales metálicos datan de 1998, momento en el que comienza un proyecto en el ámbito del V Programa Marco de la UE, destinado a investigar la viabilidad de producir materiales metálicos conformados con almidón¹. La utilización de polvos de hierro convencional, con un tamaño de partícula demasiado grueso, impide el desmoldeo satisfactorio de las piezas siendo necesario llevar a cabo la congelación entre el calentamiento a 70°C y el desmoldeo³⁰. Este hecho sugirió el empleo de otro tipo de polvos con un tamaño de partícula más fino y a la vez más aleados ya que la presencia de elementos de aleación

solventaría problemas posteriores de formación de óxidos, muy presentes en el conformado de aceros al carbono.

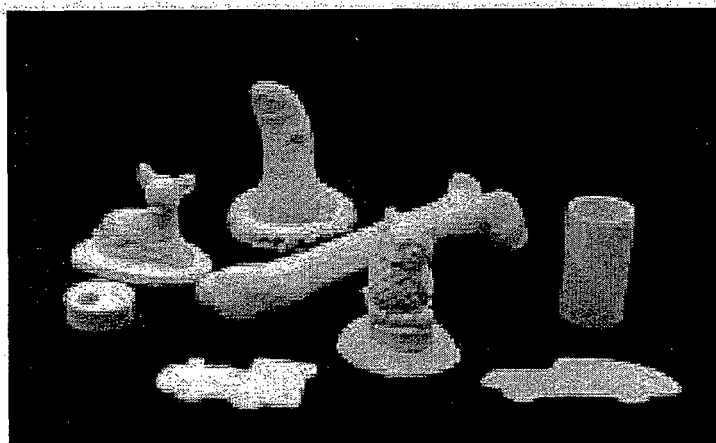


Figura 1.4. Grupo de piezas de forma compleja obtenidas por consolidación con almidón³¹.

Se han llevado a cabo estudios recientes que demuestran la posibilidad de aplicación de esta técnica para la fabricación de piezas pulvimetalúrgicas de aceros rápidos^{32,33}. Es importante tener en cuenta, a la hora de sinterizar estos aceros, la especial naturaleza del proceso al que son sometidos durante la consolidación. Los contenidos en carbono y oxígeno tras la consolidación son mayores que en la compactación convencional y afectarán en gran medida a las propiedades mecánicas finales. Así, es aconsejable mantener un control muy estricto de la presencia de estos elementos durante la sinterización. La eliminación de aditivos orgánicos más efectiva se ha realizado en hidrógeno ya que su gran potencia reductora es capaz de eliminar prácticamente todo el carbono procedente de los compuestos orgánicos a la vez que reduce la mayor parte de los óxidos presentes. Se ha observado que llevando a cabo este proceso en N_2 el contenido en oxígeno que permanece en las muestras tras la sinterización es cuatro veces mayor que si éste ha sido realizado en hidrógeno: el dato más interesante a considerar es que el contenido final en carbono pasa de 1,28% en el polvo base, a 0,88% tras la eliminación llevada a cabo en atmósfera de N_2 , pero que apenas varía cuando éste se ha realizado en H_2 ³².

Como las cantidades de compuestos orgánicos que se utilizan son muy pequeñas, el riesgo de producir grietas o deformaciones durante su eliminación se reduce al mínimo. Se ha observado que si se sinteriza en vacío es posible utilizar el exceso de carbono que no se ha eliminado durante el ciclo térmico para reducir los posibles óxidos presentes en la superficie de las piezas³³.

La investigación en curso sobre aceros rápidos pulvimetalúrgicos tipo M2 y T15 corrobora la viabilidad de procesamiento de estos aceros por medio de la consolidación con almidón^{34, 35}.

1.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- ¹ Memoria de presentación del proyecto europeo Brite "Net Shape Manufacture of Steel Parts by Water based Forming and Liquid Phase Sintering", contrato nº BRPR-CT98-0626 (Netform -BRITE). Informe confidencial. (1998).
- ² O. Lyckfeldt, J. Brandt, S. J. Lesca. Journal of European Ceramic Society. Vol. 20, pp. 2551-2559. (2000).
- ³ De: <http://www.madridmasd.org>. Grupo de trabajo de José María Bielza, CSIC. (2002).
- ⁴ R. J. Huzzard, S. Blackburn. Journal of European Ceramic Society. Vol. 17, pp. 211-216. (1997).
- ⁵ O. Lyckfeldt, E. Lidén, R. Carlsson. Ceramic Transactions, Low-Expansion Materials. Vol. 52, pp. 217-228. (1995).
- ⁶ W. M. Sigmund, N. S. Bell and L. Bergström, Journal of American Ceramic Society. Vol. 83, pp. 1557. (2000).
- ⁷ O. Lyckfeldt. Alternative Forming Methods. Report of the Swedish Ceramic Institute. (2001).
- ⁸ Diario ABC, suplemento de Cultura, pp. 66. (28 de Septiembre 2002).
- ⁹ E. Juste. Diario La Razón, suplemento de Sociedad, pp. 42. (28 de Septiembre 2002).
- ¹⁰ De <http://www.fao.org/ag/ags/agsi/starch41.htm>.
- ¹¹ R.P. Westhoff, W.F. Kwolek y F.H. Otey. Starch. Vol. 31, pp 163. (1979).
- ¹² F.H. Otey, R.P. Westhoff y C.R. Russell. Industrial Engineering Chemical Production and Research Development. Vol. 16, pp. 305. (1977).
- ¹³ F.H. Otey, R.P. Westhoff y W.M. Doane. Industrial Engineering Chemical Production and Research Development. Vol. 19, pp. 592. (1980).
- ¹⁴ J.L. Willet, B.K. Jasberg y C.L. Swanson. Polymer Engineering and Science. Vol. 35, nº2, pp. 202-210. (1995).
- ¹⁵ K. Seethamraju, M. Bhattacharya, U.R. Vaidya y R.G. Fulcher. Rheologica Acta. Vol. 33, pp. 553-567. (1994).
- ¹⁶ M. Bhattacharya. Japan/USA Symposium on Flexible Automation. Vol. 2, pp. 1107-1110. (1996).
- ¹⁷ D.H.S Ramkumar, M. Bhattacharya. Journal of Materials Science. Vol. 32, pp. 2565-2572. (1997).
- ¹⁸ S. Ryyanen, P.O. Rsiman, T. Ohlsson. Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy. Vol. 31, nº 1, pp. 50-53. (1996).
- ¹⁹ B. Lograsso, L. Jones. Powder Metallurgy. Vol. 40, nº 3, pp. 172-173 (1997).
- ²⁰ A. Sen, M. Bhattacharya. Polymer. Vol. 41, pp. 9177-9190. (2000).
- ²¹ T. Sugama. Journal of Materials Science. Vol. 32, pp. 3995-4003. (1997).
- ²² A. F. Lemos, J. M. F. Ferreira. Materials Science and Engineering C. Vol. 11, pp. 35-40. (2000).
- ²³ H. M. Alves, G. Tari, A. T. Fonseca, J. M. F. Ferreira. Materials Research Bulletin. Vol. 33, pp. 1438-1448. (1998).

- ²⁴ M.E. Bowden, M.S: Rippey. Key Engineering Materials. Vols. 206-213, pp. 1957-1960. (2002).
- ²⁵ E. Týnová, W. Pabst, E. Gregorová, J. Havrda. Key Engineering Materials. Vols. 206-213, pp. 1969-1972. (2002).
- ²⁶ L. M. Rodríguez, M. Vallet-Regí, J. M. F. Ferreira. Journal of Biochemical Materials Research. Vol. 60, pp. 232-240. (2002).
- ²⁷ O. Lyckfeldt, J.M.F. Ferreira. Journal of European Ceramic Society. Vol. 18, nº2, pp. 131-140. (1998).
- ²⁸ O. Lyckfeldt, K. Lindqvist, L. Palmqvist. Ceramic Development, Programme Research. Swedish Ceramic Institute. (1997-1999).
- ²⁹ O. Lyckfeldt. Sixth ECerS Conference & Exhibition of the European Ceramic Society. Extended Abstracts Vol. 2. British Ceramic Proceedings Nº 60. pp. 219-220. (1999).
- ³⁰ P. Romano, O. Lyckfeldt, W. Khraisat. Proceedings of the Achievements in Mechanical and Materials Engineering 2000. Vol. 1, pp. 461-464. (2000).
- ³¹ O. Lyckfeldt. Ceramic Development, Programme Research. Swedish Ceramic Institute. (1993-1996).
- ³² O. Lyckfeldt, S. Magalhaes, L. Nyborg and E. Carlström. Proceedings of the 1998 PM World Congress. Vol. 3, pp 308-313. (1999).
- ³³ O. Lyckfeldt, L.O. Nordberg and L. Nyborg. Proceedings of the 2000 PM World Congress. Vol. 2, pp. 810-813. (2001).
- ³⁴ P. Romano, O. Lyckfeldt, N. Candela and F. Velasco. Proceedings of the International Conference on Advances in Material and Processing Technologies 2001. Vol. 3, pp. 1339-1346. (2001).
- ³⁵ P. Romano, O. Lyckfeldt, N. Candela and J.M. Torralba. Material Science Forum Vols. 416-418, pp. 369-374. (2003).

Capítulo 2. Introducción a los Aceros Rápidos Pulvimetalúrgicos

2.1. REVISIÓN HISTÓRICA.....	29
2.2. ACEROS RÁPIDOS PULVIMETALÚRGICOS.	31
2.2.1. Introducción.	31
2.2.2. Efecto de los elementos de aleación.	33
2.2.3. Producción de aceros rápidos pulvimetalúrgicos.	37
2.2.4. Sinterización de los aceros rápidos.	40
2.2.4.1. Aproximación a la sinterización de aceros rápidos.	40
2.2.4.2. Influencia de las atmósferas de sinterización.	44
2.2.4.3. Nuevas tendencias en el desarrollo de aceros rápidos pulvimetalúrgicos.	46
2.2.5. Tratamientos térmicos en aceros rápidos.	47
2.3. MOLDEO POR INYECCIÓN DE ACEROS RÁPIDOS.	50
2.3.1. Introducción.	50
2.3.2. Características de los ligantes empleados en MIM.....	52
2.3.2.1. Generalidades.	52
2.3.2.2. Etapa de eliminación de los aditivos orgánicos.....	53
2.3.3. Influencia del ligante en la sinterización.	55
2.3.4. Sinterización de aceros rápidos obtenidos por MIM.....	56
2.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	57



2.1. REVISIÓN HISTÓRICA.

Se dice que la pulvimetalurgia (P/M) es un "arte perdido" porque el moldear y sinterizar objetos metálicos, tanto prácticos como decorativos se utilizó solamente durante los primeros estadios de la historia. La sinterización de metales fue totalmente olvidada durante los siglos posteriores, hasta su recuperación en la Europa de finales del siglo XVIII.

Polvos metálicos como el oro, el cobre y el bronce, así como óxidos en polvo (principalmente óxido de hierro) se vienen utilizando desde el principio de los tiempos en la decoración de cerámicas, como constituyentes principales en pinturas y tintas, además de la fabricación de cosméticos. No se conoce la forma en que se obtenían esos polvos pero es posible que algunos de ellos se consiguieran por atomización a partir del metal fundido. La utilización de estos polvos como pigmentos y con propósitos ornamentales no se considera auténtica pulvimetalurgia ya que no posee las características esenciales de este "arte moderno", a saber, la producción de polvo y su consolidación en forma de cuerpo sólido mediante la aplicación de presión y calor a una temperatura por debajo del punto de fusión del constituyente principal.

Mucho antes del desarrollo de los hornos, los egipcios utilizaban un tipo de hierro esponja para fabricar herramientas que adoptaban su forma final a partir de simples procedimientos de forja. También son conocidos algunos procesos desarrollados por tribus africanas, donde tras la reducción, la esponja se rompía en partículas de polvo, que eran lavadas y cribadas a mano para eliminar cuanto fuera posible de ganga y escoria. Otro ejemplo de reducción de óxido de hierro en la antigüedad es la fabricación del Pilar de Delhi, que pesa seis toneladas y media. Todas estas formas primitivas de obtención de polvo de hierro convergen en una técnica que en la actualidad, permite la producción de hierro en polvo de alta calidad. Se trata de realizar una molienda del hierro esponja en finas partículas, seguida de un calentamiento con hidrógeno o en presencia de carbono para eliminar óxidos y, por último, un recocido de las partículas finales.

La utilización de la tecnología de polvos para la producción de piezas de formas muy complejas mediante presión y posterior sinterización fue introducida en el siglo XIX. El primer vestigio "industrial/comercial" fue el empleo de polvo de platino, obtenido mediante el proceso Wollaston, para la falsificación de monedas de oro, entonces de más valor. Uno de los principales logros en pulvimetalurgia se dio en la segunda mitad del siglo XIX gracias a la obtención de cojinetes a partir de polvo metálico. Pero las primeras aplicaciones comerciales a gran escala de la pulvimetalurgia se encuentran en la fabricación de filamentos para lámparas incandescentes. Se utiliza primero carbono y posteriormente osmio, zirconio, vanadio, tantalio y wolframio, siendo este último el material que presentó las mejores características.

Al mismo tiempo, a principios del siglo XX, una nueva familia de materiales, obtenidos a partir del procesamiento de materiales refractarios, toma forma y crece rápidamente en importancia. Se trata de los carburos cementados que se han convertido en uno de los principales descubrimientos industriales del siglo XX. Las matrices y punzones ordinarios pronto se revelaron como insuficientes para la mecanización de filamentos y cables de wolframio. La necesidad de materiales más duros y resistentes al desgaste se hizo muy urgente. La facilidad del wolframio para formar carburos de extrema dureza a alta temperatura hizo de él la perfecta herramienta de mecanizado. Habían nacido los carburos cementados. Las partículas de carburo de wolframio, muy finas, eran diseminadas en el interior de un cuerpo sólido con la ayuda de un agente cementante metálico. Posteriormente, el cobalto se perfiló como el elemento idóneo que satisfizo todas las necesidades. Su desarrollo ulterior dio lugar al primer producto comercial importante, la "Widia" (1927).

Desde el final de la Segunda Guerra Mundial, y especialmente con la llegada de la tecnología nuclear y aeroespacial, los desarrollos con relación a la pulvimetalurgia se han ido extendiendo en el campo de los metales refractarios y reactivos como el wolframio, molibdeno, niobio, tantalio y titanio además de metales radiactivos como el berilio, uranio, zirconio y thorio.

Actualmente, la pulvimetalurgia comercial se expande desde los filtros altamente porosos, pasando por cojinetes autolubricados, y desde componentes de densidad controlada, a sistemas metálicos completamente densificados. La tabla II.1 muestra una revisión de los avances más relevantes a través de la historia ¹.

Tabla II.1. Principales avances en pulvimetalurgia a través de la historia.

Fecha	Avance	Origen
3000 a.C	Hierro esponja para fabricar herramientas	Egipto, África, India
1200 d.C	Cementación de platino	Incas (Sudamérica)
1790	Producción comercial de vasijas de Pt-As	Francia
1822	Polvo de platino en forma de lingote sólido	Francia
1826	Sinterización alta temperatura de compactos de polvo de Pt	Rusia
1829	Método Wollaston: producción de compactos de Pt a partir de Pt esponja	Inglaterra
1830	Sinterización de varios compactos metálicos	Europa
1870	Patente para cojinetes fabricados por P/M	EE.UU
1878-1900	Filamentos de lámparas incandescentes	EE.UU
1915-1930	Carburos cementados	Alemania
Principios siglo XX	Composites, metales porosos y filtros metálicos	EE.UU
Década 1920	Cojinetes autolubricados	EE.UU
Década 1940	Tecnología para la producción de polvo de hierro	Europa Central
1950-1960	Forja en P/M y endurecimiento de aceros por aleación	EE.UU
Década 1970	Compactación isostática en caliente, aceros P/M para herramientas y superaleaciones	EE.UU
Década 1980	Solidificación rápida y tecnología de moldeo por inyección	EE.UU

2.2. ACEROS RÁPIDOS PULVIMETALÚRGICOS.

2.2.1. Introducción.

Los aceros rápidos ("High Speed Steel", HSS) se engloban dentro del grupo de aceros para herramientas para trabajos en caliente. Deben su nombre a la capacidad que poseen para conservar un alto nivel de dureza cuando trabajan cortando materiales féreos o de otro tipo a alta velocidad. Sus características más importantes son la capacidad para ser endurecidos hasta valores por encima de 1000 HV o 65-70 HRC, y el alcanzar temperaturas de trabajo de hasta 600°C.

Los aceros rápidos son conocidos desde hace más de un siglo. El primer acero rápido definido a través de las normas modernas fue el de composición 18-4-1, designado como T1 en las AISI. Contiene un 18% de wolframio, 4% de cromo y 1% de vanadio así como un 0,7% de carbono. Este acero fue muy popular hasta mediados de los 50 cuando se substituyó un tercio del contenido en wolframio de los T1 por un 5% de molibdeno, y se aumentó hasta el 2% el porcentaje de vanadio y el de carbono al 0,85%. A estos aceros se les denominó M2. Los aceros más complejos en la actualidad contienen elementos como el cobalto y poseen contenidos de vanadio por encima del 10%, o son aceros experimentales con base tantalio o cromo.

El objetivo principal de la tecnología de producción de los aceros rápidos es obtener herramientas que tengan un comportamiento satisfactorio en servicio y a la vez puedan ser fabricadas con un coste razonable.

La producción de aceros rápidos de forma convencional implica fusión, colada, trabajo en caliente y tratamiento térmico, como en el caso de otros aceros. Los lingotes obtenidos por colada se deben trabajar en caliente hasta un 95% de deformación, con el fin de obtener una estructura con una dispersión fina de carburos y se rompa la red de carburos formada dentro de la matriz aleada, producto de una fase eutéctica durante la solidificación ². La distribución de los carburos tiene una influencia decisiva en la resistencia de la herramienta ya que si coalescen favorecerán la nucleación de microgrietas que causarán fracturas ³.

Como resultado de la secuencia de procesado (forja y laminación), la microestructura del lingote se convierte en una matriz de acero aleado con partículas de carburos independientes. Debido a que el trabajo en caliente es una operación longitudinal de laminado, existe una tendencia al alargamiento del grano en la dirección de laminado y con ello un alineamiento de los carburos, lo que conlleva propiedades mecánicas anisótropas ⁴.

Pero en general el gran tamaño de los carburos y su distribución heterogénea en los aceros rápidos fabricados por metalurgia convencional provoca dificultades durante el proceso de trabajo en caliente lo que históricamente ha limitado su utilización. Esta situación de heterogeneidad es la que causa además una respuesta no uniforme de este tipo de aceros al tratamiento térmico lo que les confiere una baja tenacidad ⁵.

La razón principal por la cual se comienza a utilizar la pulvimetalurgia para la fabricación de este tipo de aceros se debe fundamentalmente a que la segregación de carburos se minimiza en gran medida y se obtiene una distribución mucho más uniforme tal y como se deduce de la observación de la figura 2.1 ⁶.

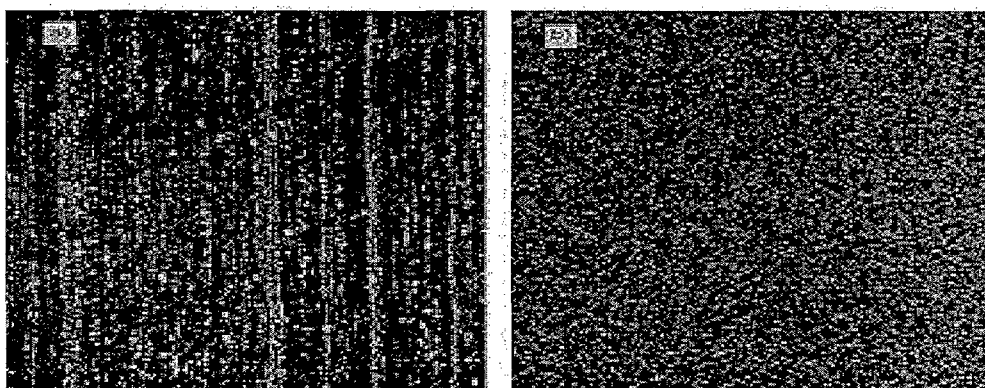


Figura 2.1 Microestructura de un acero rápido, convencional (a) y pulvimetalúrgico (b).

La obtención de aceros rápidos por pulvimetalurgia presenta además una serie de ventajas frente a las rutas convencionales ⁷:

- Al reducirse la segregación al mínimo se mejora la resistencia con sólo controlar la presencia de defectos.
- Las características más favorables de la microestructura permiten la mejora de propiedades en herramientas que se utilizan para molienda.
- Existe una menor distorsión durante el endurecimiento.
- La cantidad de aleantes se puede aumentar sin deteriorar la uniformidad de la estructura, por lo que se pueden obtener valores mayores de dureza y resistencia al desgaste sin sacrificar por ello resistencia o tenacidad.
- La mejora general en las propiedades confiere a las herramientas una mayor duración.
- En muchos casos la velocidad de producción de máquinas muy caras se puede incrementar sin que esto vaya en detrimento de la vida útil de la herramienta.

2.2.2. Efecto de los elementos de aleación.

Uno de los factores que más afectan a la sinterización de estos materiales son los elementos de aleación. La serie denominada T contiene entre 12 y 20% de wolframio además de cromo, vanadio y cobalto. La serie M contiene, aproximadamente, entre el 3,5 y el 10% de molibdeno, además de vanadio, cromo, wolframio y cobalto. Todos ellos presentan alrededor de un 4% de cromo mientras que el contenido en carbono y vanadio varía. La adición de estos elementos a los aceros para herramientas les confiere ciertas propiedades ⁸.

1. **Carbono.** Su contenido debe estar muy controlado; generalmente se fija dentro de límites muy estrechos ya que pequeñas variaciones pueden producir grandes cambios en las propiedades mecánicas finales. El carbono debe ser el necesario para la formación de carburos que se disuelvan durante la austenización para el posterior temple del acero. Así, la martensita formada será suficientemente dura y durante el revenido habrá un endurecimiento secundario por reprecipitación de carburos.
2. **Cromo.** Siempre está presente en concentraciones que varían entre 3 y 5% y es responsable, principalmente, de la templabilidad del acero. Suele estar presente en un 4% ya que esta concentración proporciona la mejor combinación de propiedades. Cantidades superiores estabilizan la ferrita, lo cual supondría un descenso acusado en la dureza de la matriz. Además, reduce la oxidación durante el tratamiento térmico.
3. **Wolframio.** Es de vital importancia en los aceros rápidos. Los carburos complejos que forma con el hierro y el carbono son muy duros y estables a alta temperatura y contribuyen a mejorar la resistencia al desgaste. Además mejora la dureza en caliente, provoca endurecimiento secundario y transmite al acero una marcada resistencia tras ser revenido. Cuando se disminuye la concentración de wolframio se adiciona molibdeno para compensar, pese a que los carburos de molibdeno se disuelven a temperaturas inferiores.
4. **Molibdeno.** Forma los mismos carburos dobles que el wolframio aunque con la mitad de peso atómico. Los aceros de grado M son más tenaces que los de tipo T pero su dureza en caliente es menor. Los aceros con alto contenido en molibdeno se descarburan más fácilmente y son más baratos ³. Pequeñas adiciones en aceros T mejoran la densificación durante la sinterización en vacío ⁹.

5. **Cobalto.** Las funciones del cobalto son, principalmente, tres: disminuir la austenita residual después del temple y sucesivos revenidos, ya que eleva la temperatura de inicio de transformación de la martensita, mejorar la cohesión entre los carburos y la matriz, e incrementar la temperatura de trabajo y con ello la eficiencia en el corte cuando las herramientas trabajan a alta temperatura.
6. **Vanadio.** Inicialmente era utilizado para eliminar las impurezas de las escorias, pero pronto se encontró que además incrementaba la eficacia de las herramientas en el corte. La adición de vanadio lleva a la formación de carburos estables y muy duros que aumentan significativamente la resistencia al desgaste. Los aceros rápidos con alto contenido en vanadio se emplean en tareas que requieren gran tenacidad así como una dureza en caliente excepcional y marcada resistencia al desgaste.

Las principales funciones que llevan a cabo los elementos de aleación las realizan a través de la formación de carburos. La tabla II.2 presenta una clasificación general de los carburos que pueden aparecer en los aceros rápidos, y en general en los de herramientas. También debe señalarse que todos los elementos formadores de carburos se disuelven en mayor o menor medida en cada uno de los tipos de carburos existentes ¹⁰.

Tabla II.2. Clasificación y descripción de los carburos presentes en los aceros para herramientas.

<i>Tipo de carburo</i>	<i>Tipo de red cristalina</i>	<i>Características</i>
M_3C	Ortorrómico	Es del tipo cementita (Fe_3C) donde M puede ser, Fe, Mn o Cr con algo de W, Mo y V
M_7C_3	Hexagonal	Sobre todo en aceros aleados con Cr. Resistente a la disolución a altas temperaturas. Duro y resistente a la abrasión. Aparece como producto en aceros rápidos revenidos.
$M_{23}C_6$	Cúbico centrado en las caras	Presente en aceros con gran contenido en Cr y en todos los aceros rápidos. El Cr puede ser reemplazado por Fe, W o Mo
M_6C	Cúbico centrado en las caras	Rico en Mo o W. Puede contener cantidades moderadas de Cr, V o Co. Presente en todos los aceros rápidos. Extremadamente resistente a la abrasión
M_2C	Hexagonal	Rico en W o Mo. Aparece después del revenido. Puede disolver una cantidad considerable de Cr.
MC	Cúbico centrado en las caras	Rico en V. No se disuelve en los aceros rápidos.

Los elementos de aleación juegan un papel esencial en los aceros rápidos como formadores de carburos. Su naturaleza, forma y distribución a lo largo de la matriz determinan en gran medida la dureza en caliente, la resistencia al desgaste y la tenacidad, las tres propiedades más importantes exigidas a los aceros rápidos ¹¹.

Los carburos en la herramienta final tienen fundamentalmente dos orígenes: los carburos primarios que aparecen durante la solidificación y que no se han disuelto en ninguna de las etapas del proceso y los carburos secundarios que precipitan durante el tratamiento térmico (revenido) gracias a una matriz enriquecida en carbono debido a la disolución de los carburos más finos durante el tratamiento de austenización ². Los carburos primarios generalmente son los MC con forma cúbica pero si se trata de un acero al molibdeno con alto contenido en carbono los carburos suelen tener forma redondeada. Los carburos M_6C se disuelven parcialmente durante el tratamiento térmico. Los carburos $M_{23}C_6$ se suelen encontrar tras el revenido pero no tras el temple ya que se disuelven para altas temperaturas de austenización. Existen otro tipo de carburos, los M_2C , secundarios, que precipitan tras el revenido, cuando el acero tiene alto contenido en carbono ($>0,85\%$ C para aceros tipo M y $>1,2\%$ C para aceros tipo T) y/o un ratio wolframio/molibdeno bajo. Estos carburos suelen contener molibdeno, vanadio y hierro, y retienen su forma e identidad incluso después de permanecer durante mucho tiempo a la temperatura de la región austenítica ¹².

A continuación se detalla la influencia de cada tipo de carburo en las propiedades más importantes de los aceros rápidos:

1. **Resistencia al desgaste:** es suministrada principalmente por una fracción de volumen de entre el 10 y el 20% de carburos primarios de gran tamaño ($1-5\ \mu m$), aunque también contribuyen a ella los carburos secundarios. Estos precipitados son generalmente la transición entre los carburos MC (ricos en vanadio) y los M_6C (ricos en molibdeno y wolframio) que son más duros que la matriz en la que se encuentran dispersos. Es importante para la resistencia al desgaste que los carburos estén distribuidos en un material que tenga alta resistencia a la deformación plástica.
2. **Tenacidad:** la óptima se obtiene cuando los carburos primarios poseen un tamaño de partícula pequeño (alrededor de $1\ \mu m$) y se encuentran uniformemente distribuidos, el tamaño del grano austenítico es pequeño, y por ello también lo es el grano martensítico, la martensita está totalmente revenida y no contiene prácticamente austenita retenida, la porosidad es limitada y las impurezas son mínimas. Una de las ventajas de los aceros rápidos obtenidos por pulvimetalurgia frente a los de colada convencional es que los carburos son siempre muy pequeños

3. **Dureza en caliente:** la dan los carburos que se disuelven a alta temperatura y depende de la resistencia de la martensita revenida a sufrir un sobrerrevenido por lo que es importante que los carburos secundarios tengan una gran resistencia a coalescer. La resistencia en los aceros rápidos viene determinada en gran medida por una fina distribución de carburos secundarios que precipitan en la matriz martensítica durante el revenido.

Por último sería interesante reseñar aquí la importancia del cobalto en este tipo de aceros. No forma carburos primarios ni secundarios pero aumenta la actividad del carbono a la vez que disminuye su velocidad de difusión lo que hace que se produzca una menor coalescencia de precipitados y se aumente la resistencia al envejecimiento de estas aleaciones con el aumento de la temperatura ¹¹. Trabajos anteriores ^{13,14} han demostrado que el cobalto favorece la transformación austenita-martensita sugiriendo que debido al cobalto se reduce la cantidad de austenita retenida después del endurecimiento, lo que lleva a una mejora en la dureza secundaria, la dureza en caliente y la resistencia al envejecimiento ¹⁵. Algunos autores han señalado que la presencia de poco o nulo cobalto favorece la precipitación de Fe_3C durante el revenido ^{15,16}. Así por ejemplo, en un acero tipo M con 1,3% C, la cementita precipitaría en los antiguos límites de grano de la austenita y en la parte interior de las placas de martensita formadas durante un tratamiento normal de revenido ¹⁶.

2.2.3. Producción de aceros rápidos pulvimetalúrgicos.

Las rutas básicas de producción de aceros rápidos pulvimetalúrgicos aparecen en la figura 2.2 ².

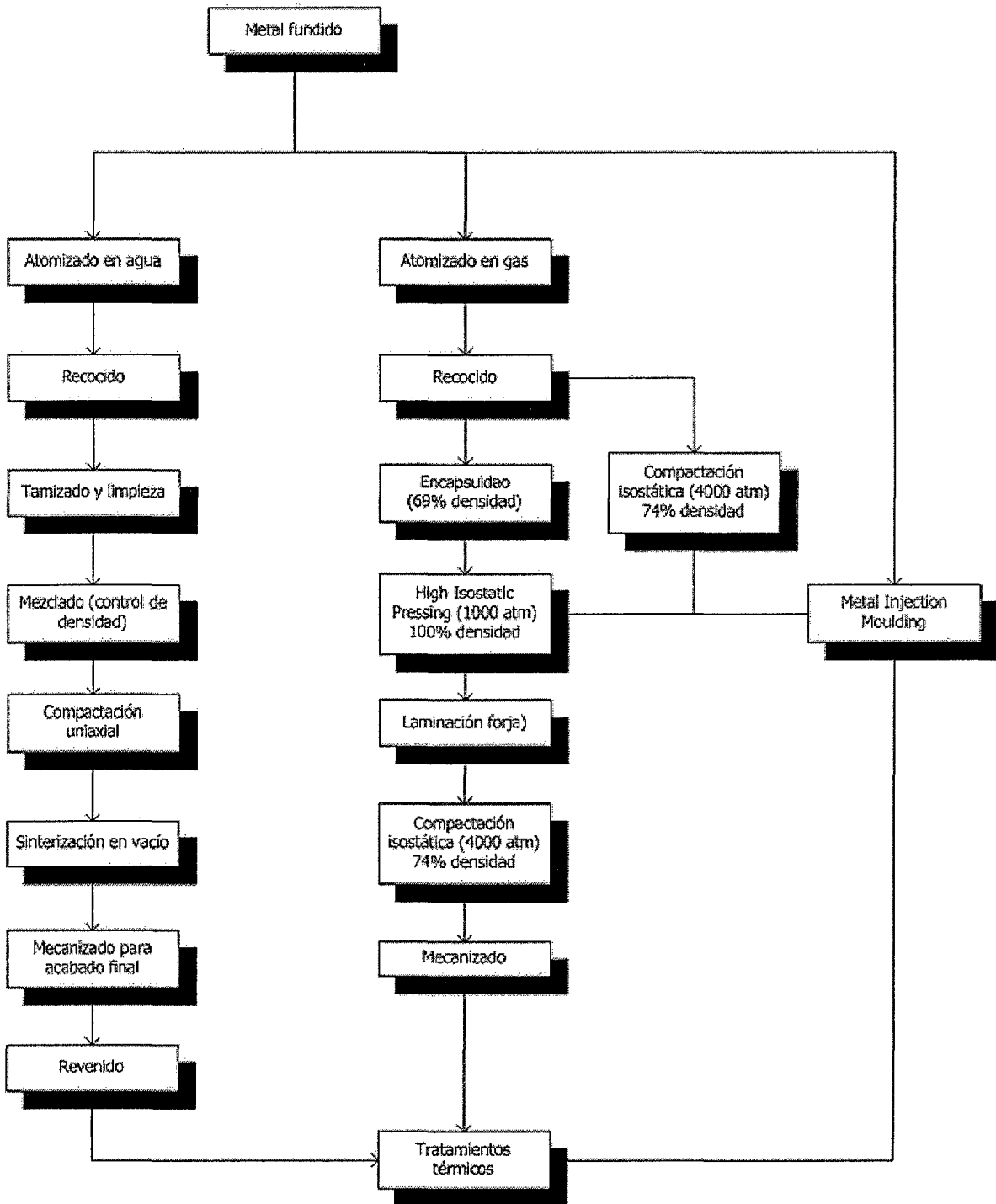


Figura 2.2. Métodos de producción de aceros rápidos pulvimetalúrgicos.

La fabricación de polvos de HSS se realiza mediante atomización en agua o en gas. El proceso consiste en un chorro de metal líquido que entra en una cámara donde se somete a la acción de una corriente de gas o agua, que rompe el chorro en pequeñas partículas. Las partículas atomizadas en gas tienen forma esférica mientras que las atomizadas en agua son de forma más irregular y con un espectro mayor de tamaño, tal y como se muestra en la figura 2.3. Las partículas de polvo atomizado en agua se pueden someter a presión para obtener un compacto manipulable mientras que las partículas esféricas necesitan ser conformadas por medios que apliquen simultáneamente presión y temperatura, salvo los polvos muy finos que se pueden procesar mediante moldeo por inyección ².

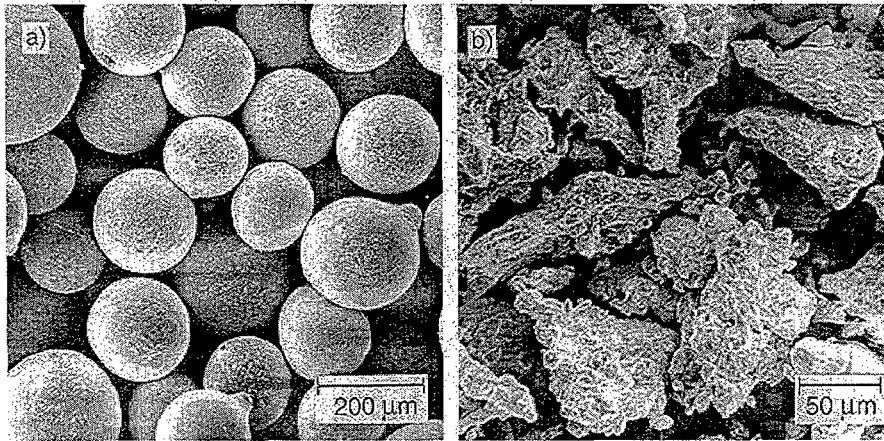


Figura 2.3. Diferentes polvos atomizados en gas (a) o agua (b) ¹⁷.

Los procesos más convencionales que se utilizan en la industria para la fabricación de aceros rápidos por pulvimetalurgia incluyen un polvo atomizado en agua, que proporciona alta resistencia en verde y compresibilidad. Entre estos procesos se encuentran el Powdrex desarrollado en el Reino Unido por Powdrex Ltd y el proceso de densificación total (FULDENS) desarrollado en los Estados Unidos por Consolidated Metallurgical Industries Inc ¹⁸. Con el proceso Powdrex se obtiene un polvo atomizado en agua con bajo contenido en oxígeno listo para ser compactado y sinterizado. Se requiere un control exhaustivo de la velocidad de flujo del chorro de metal líquido así como de la presión y velocidad de la corriente de agua para producir el tamaño de partícula y la distribución deseada del polvo ¹⁹.

En general, los polvos atomizados en agua se compactan bien en matrices rígidas con presión uniaxial o isostáticamente en frío. Las piezas se sinterizan en un horno a vacío muy cerca de la temperatura de solidus de la aleación hasta la densificación casi completa. Todas las variables del proceso deben ser controladas con detalle ya que por ejemplo, si la presión de compactación es baja se necesitarían tiempos de sinterización más largos y esto podría dar lugar a coalescencia de carburos ¹⁸.

Otro de los métodos más utilizados a nivel industrial es el proceso antisegregación (ASP), desarrollado por las empresas suecas Stora Kopparberg y ASEA. La figura 2.4 muestra la comparación de este proceso con el de tratamiento convencional.

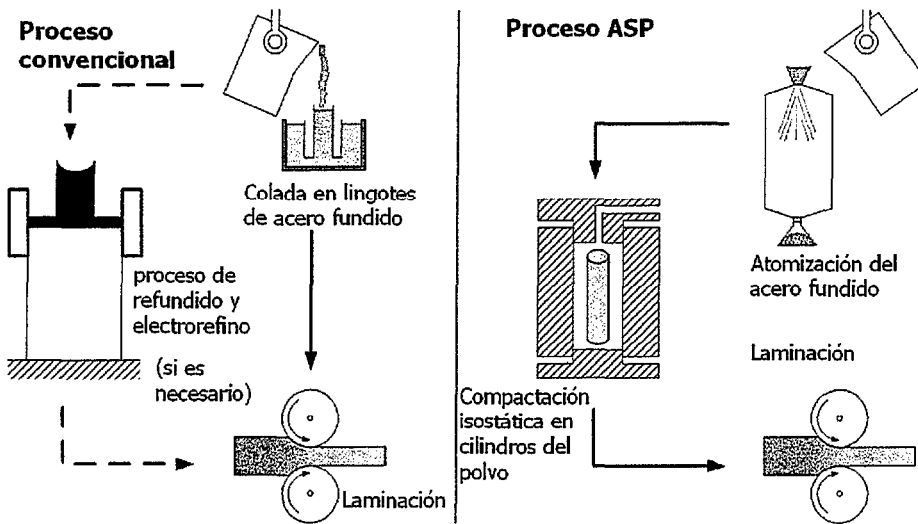


Figura 2.4. Proceso convencional (izquierda) versus ASP (derecha)

En este proceso un acero aleado fundido es atomizado en un gas inerte, para formar partículas de polvo esféricas. Dichas partículas se vierten en cápsulas cilíndricas de acero que son vibradas para permitir que las partículas se

empaqueten lo más densamente posible. Posteriormente se suelda una tapa a la cápsula y se elimina el aire interior. La cápsula y su contenido se prensan isostáticamente a 400 MPa. Después se prensa en caliente a 100 MPa y 1150°C hasta conseguir densificación total. Tras esa compactación el acero se trabaja en caliente de forma convencional por forja y laminación hasta obtener las dimensiones deseadas. De este proceso se obtiene un material de grano fino y con una distribución uniforme de pequeños carburos. El material homogéneo, libre de segregación tiene una estructura uniforme independientemente del diámetro de la barra y del contenido en aleantes¹⁸.

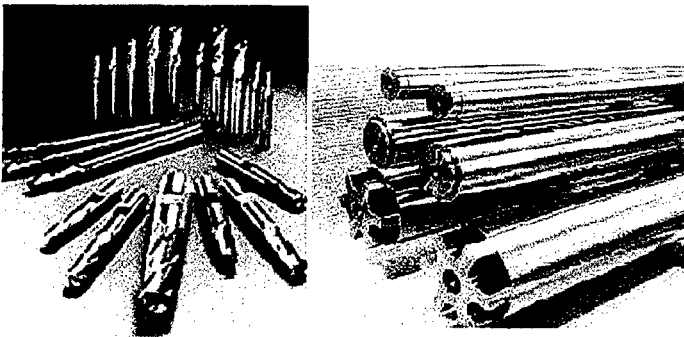


Figura 2.5. Diferentes herramientas fabricadas por P/M¹⁷

Recientemente se ha desarrollado un método para la producción de aceros rápidos, consistente en la aleación de los elementos en un molino de alta energía, obteniéndose un polvo de tamaño de partícula muy fino (entre 10 y 20 μm)^{19, 20}.

La figura 2.5 muestra una serie de herramientas de aceros rápidos fabricadas por pulvimetalurgia.

2.2.4. Sinterización de los aceros rápidos.

2.2.4.1. Aproximación a la sinterización de aceros rápidos.

Los aceros rápidos son, en general, materiales complicados de sinterizar. Es bien conocido que el paso más crítico durante el procesamiento de estos aceros es la sinterización. Numerosos autores ^{4, 21-26} han establecido que tanto la temperatura como el tiempo de sinterización deben ser controlados con mucha precisión, lo que supone, por ejemplo, la necesidad de una distribución homogénea de temperaturas a lo largo de todo el horno de sinterización ²⁷.

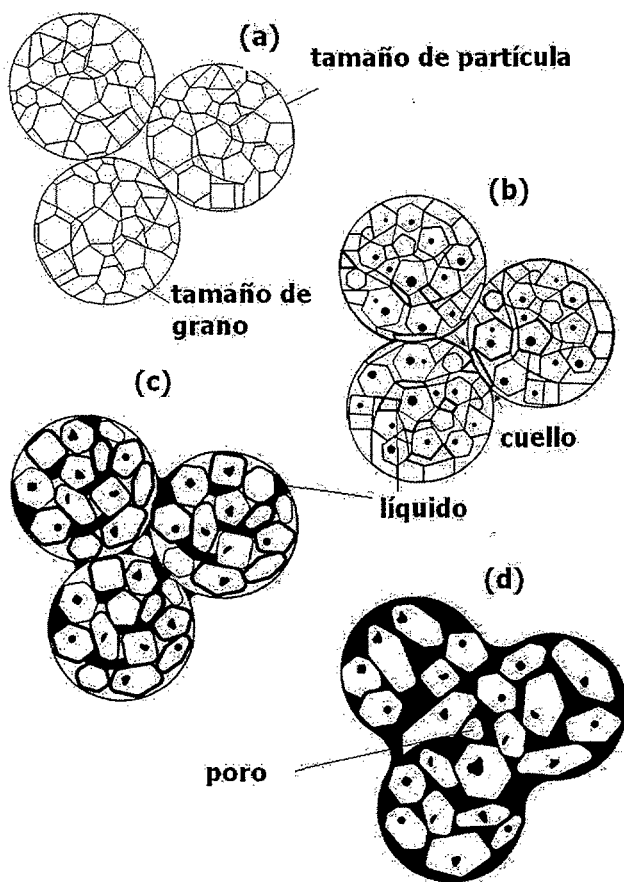


Figura 2.6. Esquema conceptual de la SFLS (ver texto).

La sinterización de aceros rápidos y de algunos otros materiales se lleva a cabo por medio de la llamada sinterización en fase líquida supersolidus (SFLS). Este método se utiliza para polvos prealeados y es una variante de la tradicional sinterización en fase líquida. Consiste en calentar el polvo hasta una temperatura entre la línea de solidus y la de liquidus del diagrama de fases del material. El líquido se forma dentro de las partículas y favorece el contacto entre ellas, lo que da como resultado la aparición de fenómenos de capilaridad entre partículas semisólidas. La densificación es muy rápida una vez que se forma suficiente líquido para fragmentar las partículas en granos individuales. En este caso, incluso polvos con partículas grandes densifican con rapidez al aumentar la superficie del sistema debido a la fragmentación. La figura 2.6 muestra un esquema de la sinterización en fase líquida supersolidus para tres partículas donde (a) representa el agrupamiento inicial de las partículas, (b) el comienzo de la formación de líquido con un mojado insuficiente de los límites de grano, (c) el líquido, más abundante, mejora el contacto entre las partículas semisólidas y (d) estado final en el que la densificación finaliza dejando poros esféricos cerrados ²⁸.

La sinterización de aceros rápidos y de algunos otros materiales se lleva a cabo por medio de la llamada sinterización en fase líquida supersolidus (SFLS). Este método se utiliza para polvos prealeados y es una variante de la tradicional sinterización en fase líquida. Consiste en calentar el polvo hasta una temperatura entre la línea de solidus y la de liquidus del diagrama de fases del material. El líquido se forma dentro de las partículas y favorece el contacto entre ellas, lo que da como resultado la aparición de fenómenos de capilaridad entre partículas semisólidas. La densificación es muy rápida una vez que se forma suficiente líquido para fragmentar las partículas en granos individuales. En este caso, incluso polvos con partículas grandes densifican con rapidez al aumentar la superficie del sistema debido a la fragmentación. La figura 2.6 muestra un esquema de la sinterización en fase líquida supersolidus para tres partículas donde (a) representa el agrupamiento inicial de las partículas, (b) el comienzo de la formación de líquido con un mojado insuficiente de los límites de grano, (c) el líquido, más abundante, mejora el contacto entre las partículas semisólidas y (d) estado final en el que la densificación finaliza dejando poros esféricos cerrados ²⁸.

Para desarrollar un proceso de sinterización adecuado es necesario volver la vista hacia el modelo teórico que representan los diagramas de fase. La temperatura óptima de sinterización para el caso de los aceros rápidos está localizada en la región del diagrama formada por la austenita, carburos y fase líquida ^{23, 24, 29}. De acuerdo con el modelo teórico propuesto por German ³⁰ para la SFLS, la sinterabilidad de los polvos atomizados en agua viene determinada por el intervalo de temperaturas que separa los límites entre las fases anteriormente mencionadas teniendo en cuenta que, tanto el intervalo de temperaturas como las pendientes de las líneas de sólidos y de líquidos varían con la composición. Aún así, muchos diagramas de fase son satisfactorios para predecir el nivel de sensibilidad del material a la temperatura pero no para predecir con exactitud la temperatura óptima de sinterización.

Tradicionalmente, la atmósfera de sinterización para este tipo de aceros ha sido el vacío. Esto se debe fundamentalmente a la alta temperatura que debe alcanzarse para formar la cantidad adecuada de fase líquida necesaria para alcanzar la densificación total ($\geq 99,5\%$ de la densidad relativa). Dicha temperatura suele ser más alta que la alcanzada en hornos convencionales de sinterización en atmósfera ²². Además, el nitrógeno es gammágeno, lo que resulta negativo para el tratamiento térmico y además puede propiciar la formación de carbonitruros.

La figura 2.7 muestra la evolución de la densidad en función de la temperatura de sinterización. Una vez que se ha sobrepasado la temperatura de solidus (T^a de comienzo) la densificación es rápida alcanzándose el 100% en apenas 10-15 °C por encima de la temperatura a la que la aleación ha comenzado a densificar. Generalmente se necesitan entre 20 y 30 °C para que el componente comience a distorsionarse, debido a la masiva formación de fase líquida. Aquí dentro se encuentra la ventana de sinterización, el rango de temperaturas para el que se obtienen las mejores propiedades de la aleación. Las ventanas de sinterización para aceros rápidos son muy estrechas, menores de 5 °C para el M2 y alrededor de 10 °C para el T15 ^{22, 26, 28}. Esto significa que cualquier desviación por pequeña que sea, de la temperatura óptima de sinterización supondrá una degradación en las propiedades mecánicas como resultado de la porosidad residual (condiciones de no sinterización), la coalescencia de carburos primarios o la presencia de eutécticos en los límites de grano (condiciones de sobresinterización) ²².

Se ha comprobado, por ejemplo, que la sinterización del T15 llevada a cabo en vacío a 1260 °C tiene como resultado una estructura totalmente densificada y una distribución fina y uniforme de carburos ²⁷. Si se produce sobresinterización no hay sino una ligera coalescencia de dichos carburos. Pero en el caso del M2 este factor es mucho más crítico ya que, aunque la temperatura considerada óptima para sinterizar en vacío sea de 1243°C, un incremento cualquiera favorece el rápido crecimiento de grano así como el desarrollo de carburos aciculares y de redes intergranulares de carburos, tal y como se aprecia en la figura 2.8.



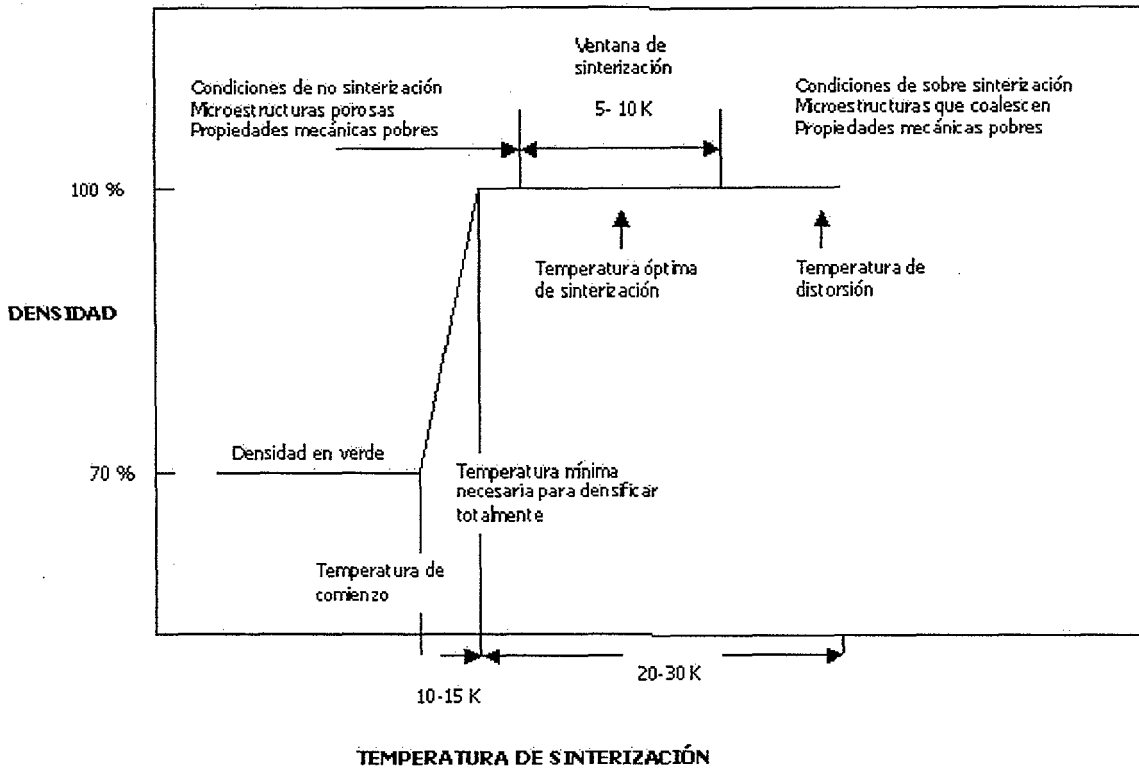


Figura 2.7. Relación entre la temperatura óptima y la ventana de sinterización para polvos prealeados de acero rápido ²².

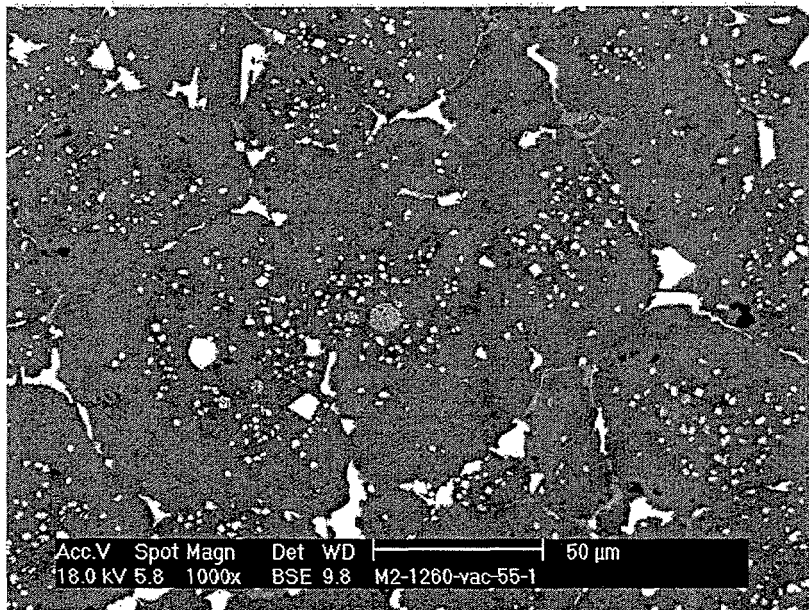


Figura 2.8. Red de carburos que precipita en borde de grano para una muestra de acero M2 sobresinterizada en vacío a 1260°C.

Significativamente, la sinterabilidad de los aceros rápidos se puede considerar inversamente proporcional a su tendencia a formar carburos M_2C . Por ejemplo, el T15 que apenas tiene molibdeno sinteriza bien y no forma M_2C mientras que el M42 con un ratio wolframio/molibdeno de 0,2 sinteriza mal presentando grandes cantidades de M_2C ²¹.

La figura 2.9 muestra la evolución de los carburos durante la sinterización. Se ha demostrado ²¹ que al ir alcanzando la densificación total el tamaño medio de los carburos aumenta, y también que al aumentar la temperatura de sinterización por encima de la óptima se forma una película continua de carburos en los límites de grano. A temperaturas aún mayores aparecerá un volumen grande de líquido lo que favorecerá la formación de eutécticos. Este líquido contiene gran cantidad de elementos de aleación por lo que el equilibrio químico no se mantendrá como en el caso de sinterizar a la temperatura ideal.

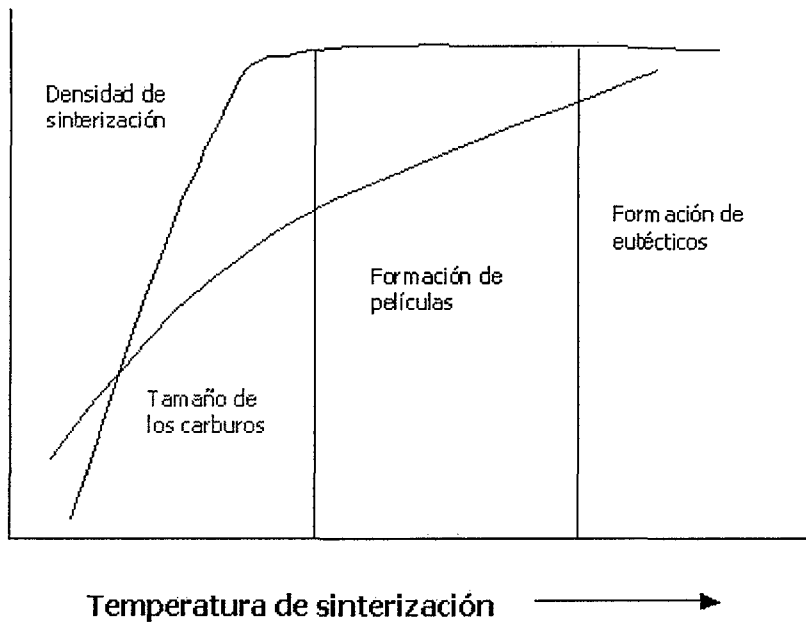


Figura 2.9. Tamaño y naturaleza de los carburos formados durante la sinterización ²¹.

2.2.4.2. Influencia de las atmósferas de sinterización.

Hasta hace relativamente poco tiempo la única vía de sinterización de los aceros rápidos consistía en utilizar vacío, como se mencionó en el apartado 2.2.4.1. Un factor clave a la hora de sinterizar sigue siendo la anchura de la ventana de sinterización, así como la temperatura óptima a la cual se alcanza la densificación completa y con ello las propiedades mecánicas deseadas. Es bien sabido que la adición de pequeñas cantidades de carbono (grafito) mejora de forma apreciable la sinterabilidad de aceros como el M2, T1 o T42. Aún así existe un límite de carbono que es posible adicionar ya que un aumento excesivo en su contenido conllevaría la producción masiva de fase líquida y la coalescencia de carburos en eutécticos. De igual modo, una cantidad demasiado pequeña supondría para el acero la imposibilidad de ser sinterizado hasta su densificación total. También debe ser tenido en cuenta que la reducción de los óxidos superficiales que trae consigo la pérdida de carbono, tiene lugar fundamentalmente durante el calentamiento y que ya ha finalizado al comenzar la densificación ^{24, 29}.

Llegados a este punto comienzan a considerarse nuevas rutas alternativas a la sinterización en vacío con las que sea posible, no sólo disminuir la temperatura de sinterización sino además ensanchar la ventana. Aparecen trabajos ^{22,26,31-39} que presentan densidades de sinterización muy cercanas a las teóricas sinterizando en atmósfera de gas con una composición de $N_2-H_2-CH_4$ ⁴⁰. La diferencia fundamental estriba en la microestructura, muy fina ya que se ha producido la sustitución de carbono en los carburos de vanadio (MC) por nitrógeno, dando lugar a precipitados muy finos de carbonitruros. Además se observa que una sobresinterización por encima de 40 °C no tiene un efecto significativo en la microestructura, ya que no se observan coalescencias de carburos o eutécticos ²⁶.

Aguirre y col. ³⁵ muestran la influencia del nitrógeno en el diagrama de fases del acero obtenido a través de Software Thermo-Calc®. Así, teniendo en cuenta en el cálculo el nitrógeno como elemento presente en el sistema, se obtuvieron valores óptimos de temperaturas de sinterización fácilmente identificables con los datos experimentales. El software toma en cuenta el efecto de la composición de los aceros por medio de diferentes parámetros de interacción binaria, ternaria o superior en algunos casos. La correlación entre los diagramas de fase obtenidos con el Thermo-Calc® y las curvas dilatómetricas se utilizó para determinar las líneas de solidus y las ventanas de sinterización de los aceros estudiados.

También se ha estudiado el efecto que produce la utilización de diferentes sobrepresiones de la atmósfera base, nitrógeno durante la sinterización en la microestructura y propiedades finales de un acero de herramientas ³⁶.

Se ha observado que la cantidad de nitrógeno absorbido depende no sólo de la presión parcial de éste presente en la atmósfera de sinterización sino también de la cantidad de vanadio y carbono e incluso de la velocidad de calentamiento. Si la presión de nitrógeno (PN_2) es muy pequeña, las microestructuras observadas consisten, fundamentalmente, en una matriz martensítica con austenita retenida, si la velocidad de enfriamiento es muy rápida, y una dispersión muy fina de carburos M_6C y carbonitruros $MC/M(C,N)$. Ambos, carburos y carbonitruros, son equiaxiales y la microestructura recuerda mucho a la de los aceros sinterizados en vacío. Para valores intermedios de PN_2 , la dispersión de carburos y carbonitruros en la matriz es la misma pero la forma de las partículas ha cambiado, los M_6C son ahora rectangulares y los $M(C,N)$ son redondeados y pequeños, localizados preferentemente en borde de grano. Si los valores de PN_2 son muy altos, se crea una nueva fase en la matriz identificada por microscopía electrónica de barrido (MEB) como un carburo de composición Fe_2MoC siempre rodeando a los M_6C , que ahora son de forma rectangular. Los carbonitruros se han transformado todos en nitruros de vanadio y precipitan sobre todo dentro de la fase Fe_2MoC . Se observa por tanto que la absorción de nitrógeno hace a los MC tender a VN debido a la gran afinidad entre vanadio y nitrógeno. Todo esto podría llevar a la conclusión de que el nitrógeno tiene un efecto beneficioso durante la sinterización que no se debe sólo a la transformación de los MC en carbonitruros o nitruros, lo cual disminuye la temperatura de sinterización, sino también a que ensancha la ventana de sinterización, la convivencia de las fases líquida, austenítica, carburos y carbonitruros. Esto es relevante en los aceros rápidos de alto contenido en vanadio, sinterizados en nitrógeno, como el T15 ³⁶.

2.2.4.3. Nuevas tendencias en el desarrollo de aceros rápidos pulvimetalúrgicos.

Actualmente y con el fin de producir materiales más baratos, fiables y mejor ajustados a los requerimientos de diseño se han introducido modificaciones y alternativas en los métodos de procesado:

- ♦ la utilización de recubrimientos y tratamientos superficiales sobre el acero o la fabricación de materiales compuestos base acero rápido para piezas sometidas a desgaste ⁴¹.
- ♦ tratamientos criogénicos que favorecen la precipitación de carburos durante el enfriamiento y posterior revenido además de reducir su tamaño final ⁴².

Algunos autores han optado por adicionar diferentes tipos de carburos como el de titanio o el de wolframio, ambos mezclados con 10% de cobalto, cuya función es la de actuar de refuerzo. Como resultado se ha obtenido que el carburo de wolframio mejora la sinterabilidad a bajas temperaturas, lo que da como resultado unos valores de resistencia a flexión muy altos. El carburo de titanio en cambio no favorece ninguna de las propiedades ya que es muy estable ⁴³⁻⁴⁵.

También se han llevado a cabo estudios de materiales reforzados con carburo de niobio el cual presenta un efecto inhibitor en la sinterización, aumentando la temperatura óptima para densificar. Se cree que sustituye parcialmente al vanadio en los carburos primarios MC y forma carburos mixtos tipo (V, Nb)C ^{46,47}. En ⁴⁸ se hace una revisión bibliográfica amplia sobre este tópico.

Otra de las adiciones que aparecen en la bibliografía es la de sulfuro de molibdeno (MoS₂). El sulfuro de molibdeno tiene influencias físicas (previene la adhesión metal-metal), químicas (permite las reacciones químicas que se dan en durante contacto tribológico de superficies) y microestructurales (tiene una estructura laminar con una resistencia a la cizalladura pequeña). Se utiliza fundamentalmente como lubricante por lo que puede ser de interés su adición en la producción de componentes autolubricados de aceros rápidos que trabajen en condiciones de desgaste. Se ha encontrado que el MoS₂ mejora la sinterización porque retrasa la reducción de óxidos primarios en la superficie y con ello la pérdida de carbono ⁴⁹.

Por último, respecto a los principales avances en la producción de aceros rápidos pulvimetalúrgicos cabría destacar uno de los métodos más modernos que se están desarrollando actualmente, la sinterización con láser. La utilización de una sinterización con láser selectiva provoca una sinterización en fase líquida supersólidos. El efecto del láser en la microestructura del acero es similar a la de un horno de vacío ⁵⁰.

2.2.5. Tratamientos térmicos en aceros rápidos.

El tratamiento térmico de una herramienta de acero rápido es tan importante como la misma calidad del acero o el diseño de la herramienta. Los elementos de aleación son sólo parte de las condiciones precisas para alcanzar determinadas características en el acero y no eluden la necesidad de un tratamiento térmico adecuado. Por el contrario, confieren a éste aún más importancia ya que sólo a través de un adecuado tratamiento térmico serán útiles los elementos de aleación y se podrán obtener resultados satisfactorios ⁵¹.

Básicamente no existen diferencias en el tratamiento térmico de los aceros rápidos pulvimetalúrgicos y convencionales de la misma composición ^{52,53}. La mayor superficie específica de los carburos finos de los aceros rápidos fabricados mediante compactación isostática en caliente produce, sin embargo, para la misma temperatura de austenización, una disolución más rápida de dichos carburos ⁵². Aún así algunos autores ^{54,55} han encontrado que austenizando a la temperatura comercial, el material sinterizado presenta un tamaño de grano muy grueso lo que supone un deterioro posterior en las propiedades mecánicas.

No se debe olvidar que, en pulvimetalurgia, además, antes del procesado la primera operación que se lleva a cabo es el recocido de los polvos. Debido a las elevadas velocidades de enfriamiento durante la atomización los polvos son duros y frágiles. Para facilitar la compactación posterior, los polvos deben ser recocidos a alta temperatura tras lo cual los óxidos superficiales se reducen y las partículas quedan manejables y cubiertas con carburos que han precipitado y crecido a partir de la matriz supersaturada ⁵². En el caso concreto del polvo tipo M2 obtenido por atomización en nitrógeno con solidificación rápida se ha estudiado su comportamiento durante el recocido entre 150 y 1200°C, encontrándose que por encima de 550°C el material sufre un revenido excesivo ⁵⁶.

Los principales tratamientos térmicos a los que puede ser sometido un acero rápido son los siguientes ^{8,10}:

RECOCIDO: Calentamiento por encima de 850°C y enfriamiento lento a 10°C/h hasta 700°C. Forma una estructura de ferrita y carburos apta para el mecanizado.

ALIVIO DE TENSIONES: Mantenimiento a 600-700°C durante dos horas. Enfriamiento lento en horno hasta 500°C. Se da después del mecanizado.

TEMPLE: Los aceros rápidos tienen conductividad térmica baja por lo que no deben ser calentados a elevada velocidad. Se recomienda un ciclo como el que sigue:

Un precalentamiento y estabilización a una temperatura de aproximadamente 500°C para minimizar la distorsión. El siguiente paso es la transformación de ferrita a austenita que ocurre, para los dos aceros empleados en esta tesis, entre 820 y 840°C.

Para acomodar el material al cambio de volumen es recomendable calentar lentamente y mantener la temperatura durante un tiempo hasta alcanzar el equilibrio a lo largo de toda la herramienta.

La austenización se lleva a cabo en los siguientes rangos de temperatura:

- ♦ Para la serie M, entre 1170 y 1240°C
- ♦ Para la serie T, entre 1250 y 1290°C

Los carburos $M_{23}C_6$ comienzan a disolverse a la temperatura de austenización y a 1100°C lo han hecho completamente. La importancia de dicha disolución en este tipo de aceros es que asegura la máxima disolución de carbono en la austenita, lo cual crea una martensita rica en carbono y una dureza máxima en frío. La temperatura se eleva con rapidez hasta llegar a la óptima de austenización y se mantiene el mínimo tiempo posible con objeto de minimizar el crecimiento de grano y la posible fusión. Los aceros rápidos al molibdeno se descarburan con más facilidad ¹⁸. Para refinar la distribución de carburos es posible llevar a cabo una segunda austenización, pero los experimentos realizados concluyen que va en detrimento de las propiedades mecánicas ⁵⁷.

El temple desde la región austenítica se lleva a cabo a velocidad suficiente para asegurar la transformación martensítica. La estructura tras el temple consiste generalmente en una matriz de martensita altamente aleada, entre el 10 y el 30% de austenita retenida y un porcentaje de carburos M_6C y MC sin disolver. En este punto la estructura está sometida a grandes tensiones y es susceptible de fracturarse.

REVENIDO: Las reacciones que ocurren durante el revenido son muy complejas. Considerando el comportamiento del acero durante el revenido inmediatamente después del temple, sin estabilización intermedia, se observa que aumenta ligeramente la dureza hacia los 100°C y que al alcanzar los 400°C la martensita se hace un poco más blanda. Cuando se eleva la temperatura de revenido, de 400 a 570°C se observa una precipitación de W_2C o Mo_2C con un pronunciado aumento en la dureza conocido como endurecimiento secundario. Después de un sólo revenido a 570°C la estructura consiste en un exceso de carburos M_6C y MC , martensita revenida, martensita sin revenir y algo de austenita retenida. Es obvio por tanto que un sólo revenido deja el acero en una situación inestable con una cantidad considerable de austenita retenida y martensita sin revenir.

El primer revenido transforma la mayor parte de la austenita retenida y revenidos posteriores transforman algo más de austenita y revienen la martensita que estaba sin transformar. Si la temperatura se eleva por encima de 590°C la dureza decrece rápidamente.

La dureza secundaria merece especial atención ya que todos los aceros rápidos la presentan de forma pronunciada cuando son revenidos entre 540-570°C. El mecanismo involucrado es bastante complejo pero es sabido que, cuando se alcanza este rango de temperaturas, los carburos de transición M_2C precipitan de la martensita y posiblemente algo de la austenita retenida. La precipitación de estos carburos eleva la temperatura M_s de la austenita retenida y ayuda a su transformación en martensita durante el enfriamiento. La opinión general es que, aunque una transformación térmica de austenita retenida en martensita es en parte responsable de la dureza secundaria, sigue siendo la precipitación de los carburos M_6C y MC lo que rige principalmente el mecanismo de endurecimiento en los aceros rápidos.

La figura 2.10 muestra la secuencia más adecuada para realizar un tratamiento térmico en aceros rápidos.

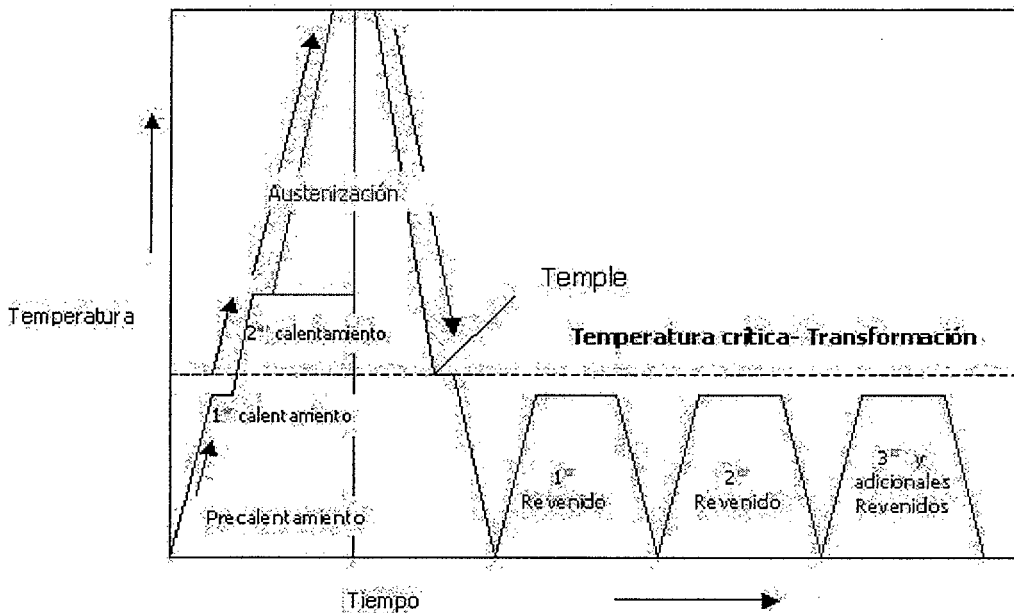


Figura 2.10. Curvas de tratamiento térmico para aceros rápidos, temperatura frente a tiempo ¹⁸.

2.3. MOLDEO POR INYECCIÓN DE ACEROS RÁPIDOS.

2.3.1. Introducción.

El moldeo por inyección de polvos metálicos o "metal injection moulding" (MIM) es una tecnología relativamente novedosa que sirve como complemento a otros procesos pulvimetalúrgicos, ofreciendo ventajas adicionales en la producción de piezas ^{58, 59}. Se trata en definitiva de un proceso que aúna la versatilidad de la pulvimetalurgia convencional con una gran libertad a la hora de diseñar las piezas a fabricar vinculada tradicionalmente sólo a procesos de inyección de plásticos. La combinación de estas tecnologías permite la fabricación de piezas metálicas complejas y de pequeño tamaño o espesor ⁶⁰. La figura 2.11 muestra un esquema general del proceso.

Dicho proceso comienza con el mezclado del polvo metálico y los compuestos orgánicos, denominados en su conjunto "sistema ligante", encargados de mantener la forma de la pieza tras el desmoldeo. Esto se lleva a cabo en una mezcladora a la temperatura de fusión del ligante, que puede ser una resina termoestable o termoplástica. El resultado obtenido es una mezcla

denominada "feedstock" y que posteriormente alimenta una inyectora, encargada de rellenar el molde. Una vez rellenado el molde, cuidando de distribuir lo más homogéneamente posible la mezcla, se espera a que la pieza, denominada "en verde" se endurezca, y sea posible su desmoldeo. El siguiente paso es la eliminación del ligante ("debinding") mediante cualquiera de los procesos que existen en la actualidad. El sistema más generalizado en Europa es el proceso denominado "debinding" catalítico, pero posiblemente el más económico es el "debinding" térmico, que consiste en la eliminación del ligante, a partir de su quemado en un horno. La pieza que se obtiene entonces es muy frágil y se denomina "en marrón".

Moldeo por Inyección de Metales

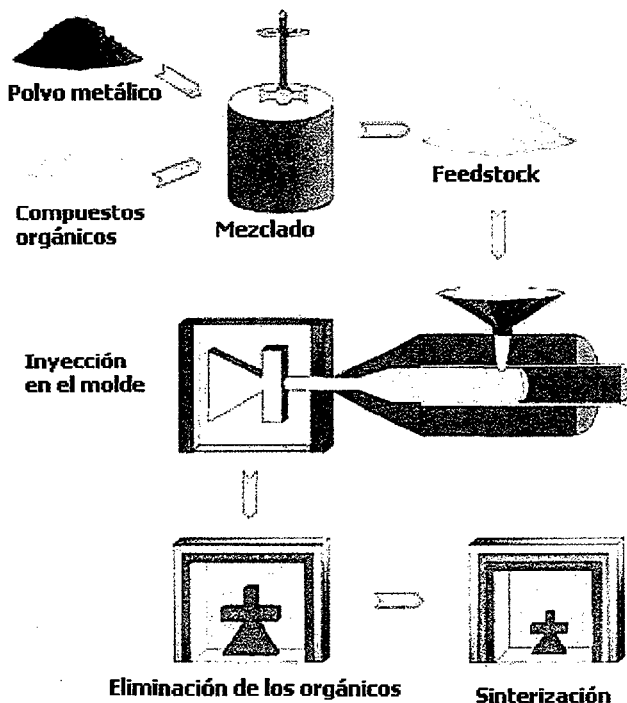


Figura 2.11. Esquema del proceso de MIM.

La última etapa del proceso es la sinterización.

Las principales variables que forman parte del proceso y que se deben tener en cuenta son:

1). La *selección de los polvos*, crítica a la hora de obtener una pieza correctamente sinterizada y sin deformaciones. Las principales características que deben poseer los polvos son: un pequeño tamaño de partícula, por debajo de 20 μm , forma esférica predominante, suficiente fricción entre las partículas para evitar distorsión tras la eliminación del ligante, falta de aglomeración, distribución del tamaño de partícula adecuado para una alta densidad de empaquetado, superficie de las partículas limpia, partículas densas, libres de huecos internos y riesgo nulo de explosión o de toxicidad. Las últimas variables destacables son el coste y la disponibilidad ⁶¹.

2). La operación de *eliminación de ligante*, crucial ya que se debe minimizar la contaminación de las piezas con productos de descomposición de los orgánicos. Para ello es aconsejable utilizar vacío o atmósferas reductoras cuando se realiza el "debinding" térmico.

3). Los *parámetros de sinterización*, que mantendrán la forma de la pieza. Esto es de particular importancia ya que lo que interesa es que el material no tenga que ser sometido a operaciones de mecanizado y acabado posterior ⁵⁸.

Para que el polvo pueda ser correctamente inyectado tiene que cumplir tres requisitos fundamentales, a saber:

1. Ser esférico.
2. Tener pequeño tamaño de partícula.
3. Tener amplia distribución de tamaños de partícula ⁶².

El fino tamaño de partícula del material tiene tres consecuencias importantes:

- ♦ El volumen de sólidos utilizado en MIM da como resultado una densidad en verde comparable a la del material compactado. En el caso de emplear metal duro o polvo cerámico, esta densidad puede ser incluso superior.
- ♦ La sinterización está más activada y se pueden utilizar básicamente las mismas técnicas de sinterización que para la pulvimetalurgia convencional.
- ♦ La aglomeración de partículas es un riesgo inherente a menos que los compuestos orgánicos que forman parte del ligante favorezcan la dispersión de las partículas metálicas o cerámicas ⁶³.

2.3.2. Características de los ligantes empleados en MIM.

2.3.2.1. Generalidades.

El ligante consiste en un grupo de compuestos orgánicos cuya misión principal es la de permitir a las partículas sólidas, ya sean cerámicas o metálicas, poder moverse libremente pese a la presión a la que se ven sometidas durante el proceso de inyección. En principio es necesario conseguir una mezcla con la mayor cantidad de sólidos y una viscosidad lo más baja posible a la temperatura a la que se produce la inyección. Estas dos variables asegurarán una alta densidad en verde combinada con una gran homogeneidad de la microestructura. Así mismo, una cantidad de sólidos mayor supone una menor cantidad de ligante y mayor facilidad, por tanto, para su eliminación ⁶⁴.

Las fuerzas de atracción entre las partículas son mayores cuanto menor es su tamaño y tienen una mayor influencia sobre la viscosidad, ya que se forman aglomerados debido a que la atracción inmoviliza parte del fluido tal y como se aprecia en la figura 2.12. Durante la inyección, cuando la velocidad de cizalladura es grande, los aglomerados se ven parcialmente separados debido a que las fuerzas hidrodinámicas prevalecen sobre las de Van der Waals. Para controlar en la medida de lo posible estas fuerzas y sus consecuencias es necesario adicionar algún tipo de compuesto orgánico que se absorba sobre la superficie de las partículas, provocando su repulsión. Este tipo de compuestos se llaman dispersantes y también desempeñan una labor de prevención, evitan la separación del polvo y el ligante creando una interfase entre ambos, a la vez que hacen posible el incremento del contenido de sólidos sin aumentar por ello la viscosidad. Las moléculas activas absorbidas en la superficie del polvo deben tener un tamaño limitado, una cadena hidrocarbonada de 16 carbonos como máximo ⁶⁵. Un ejemplo de éstos compuestos orgánicos son los ácidos poliacrílicos.

La tabla II.3 muestra los sistemas orgánicos más comúnmente utilizados en MIM ⁶³.

Tabla II.3. Sistemas ligantes más empleados en MIM.

Tipo de ligante	Componente mayoritario	Componente minoritario
Base cera	Ceras de parafina Ceras microcristalinas Ceras naturales Aceites	Polietileno Poliestireno Ácido esteárico Estearato de butilo
Base polimérica	Poliestireno Polietileno Polioximetileno	Ácido esteárico Ceras Aditivos (fabricante)
Base resinas termoestables	Resinas epoxi	Ceras Ácido esteárico

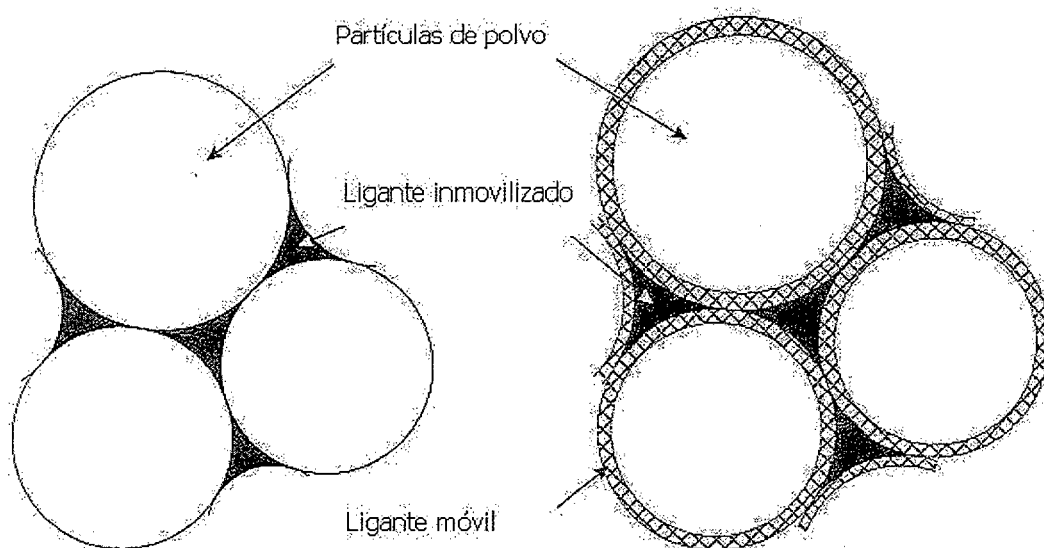


Figura 2.12. Concepto de la movilidad del ligante ⁶⁶.

2.3.2.2. Etapa de eliminación de los aditivos orgánicos.

Como ya se ha mencionado con anterioridad, existen varias posibilidades de eliminación del ligante. A continuación se detallan dos de las más importantes: térmica y por disolventes.

1. ELIMINACIÓN TÉRMICA

La extracción del ligante por medio de degradación térmica es un método clásico que se utiliza para eliminar compuestos orgánicos que se queman bajo un ciclo térmico controlado en presencia de una atmósfera. Una de sus principales características es su simplicidad ^{67,68}.

El control de la atmósfera es vital para la eliminación con éxito del ligante. Como los primeros estadios del proceso traen consigo evaporación de compuestos orgánicos debe haber algún mecanismo que ayude a eliminar los vapores y evite que se condensen de nuevo sobre la superficie de las muestras. Generalmente se utiliza un flujo continuo de gas que reduce la presión parcial de los vapores del ligante evitando la saturación y posterior condensación. Se ha observado que en atmósfera de argón la descomposición de los ligantes sucede antes que en una atmósfera de nitrógeno o de oxígeno, lo que sugiere la formación de compuestos orgánicos más estables en estas últimas atmósferas que necesitan temperaturas más altas para descomponerse. En general la atmósfera utilizada en el "debinding" afecta a la composición química y a la densidad final de las muestras ⁶⁹.

La clave para una correcta eliminación es emplear un ligante multicomponente que se degrade progresivamente en diversas etapas, de tal manera que tras la desaparición del primer componente quede un segundo que mantenga la estructura de las piezas ^{70,71}.

Para evaluar en profundidad la secuencia del proceso deben tenerse en cuenta todos los recursos analíticos de los que actualmente se dispone es decir, el análisis térmico, incluyendo análisis térmico diferencial (DTA), análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), dilatometría y espectrometría de masas ⁶⁷.

Se puede también llevar a cabo una monitorización de la pérdida en peso de los compuestos orgánicos durante la eliminación térmica utilizando un nuevo concepto denominado "Extracción a Velocidad Controlada". Esta información se puede emplear para reducir el tiempo de quemado y optimizar el proceso ⁷².

2. ELIMINACIÓN POR DISOLVENTES

La extracción por disolventes puede realizarse, tanto por exposición a vapores como por inmersión, lo cual requiere que al menos uno de los componentes del ligante sea insoluble en el disolvente. Los disolventes más utilizados son el hexano, el dicloroetileno, heptano o tricloroetano ^{73,74}, aunque recientemente algunos procesos comienzan a incorporar sistemas ligantes que son solubles en agua o alcohol, por lo que su eliminación es más respetuosa con el medio ambiente ⁷⁵. Algunos autores están desarrollando otros métodos de extracción como por ejemplo aquél que emplea fluidos llevados al estado supercrítico (en este caso se trata de CO₂) ^{76,77}.

Muchos de los procesos actuales se sirven de una primera etapa de eliminación química, utilizando fundamentalmente la extracción con disolventes orgánicos, seguida de una segunda etapa de eliminación térmica.

Es frecuente también la utilización de la eliminación catalítica, basada en la despolimerización de ciertos componentes utilizando un flujo de gas (generalmente nitrógeno) y ácido (normalmente nítrico o acético). El tiempo de exposición depende de la geometría de la pieza ^{73,78}.

2.3.3. Influencia del ligante en la sinterización.

Tanto durante el proceso de eliminación de los compuestos orgánicos como en la etapa posterior de sinterización, se debe tener en cuenta especialmente el contenido en carbono ya que, como se dijo con anterioridad, su presencia determina en gran medida el éxito del proceso. Los aceros rápidos ya de por sí difíciles de sinterizar, pueden mejorar sus condiciones de procesado si la eliminación del carbono de los compuestos orgánicos es sólo parcial durante la etapa de degradación del ligante. Algunos autores han conseguido, tanto disminuir la temperatura como ensanchar la ventana de sinterización mediante este procedimiento ⁷⁹⁻⁸⁴. Este efecto se ha conseguido incluso empleando polvo de hierro carbonilo donde se ha estudiado la adición de carbono-grafito mezclado con el polvo ⁸⁵.

Levenfeld y col. ^{81, 83} utilizando como polvo metálico el acero rápido M2 llevan a cabo la eliminación del ligante a tres temperaturas diferentes, 300, 350 y 450°C obteniendo una cantidad de carbono de 3,2, 0,89 y 0,81% respectivamente frente a 0,86% que contenía el polvo inicial. Las muestras fueron sinterizadas en vacío con densificación completa a 1100°C para las que contenían un 3,2% de carbono. Esta reducción tan drástica de la temperatura es posible debido a que, observando el diagrama de fases, la línea de solidus disminuye su pendiente con el aumento en el contenido de carbono y por ello, la sinterización en supersolidus puede ser llevada a cabo a temperaturas mucho menores que las convencionales (1250°C para este tipo de acero con 0,86% de carbono).

Otros autores han optado por llevar a cabo la eliminación del ligante en diferentes atmósferas en un intento por estudiar el proceso de descarburación en los aceros rápidos ⁸⁶. La mayor pérdida de carbono se observa al realizar la eliminación térmica en atmósfera altamente reductora de hidrógeno, mientras que en atmósfera de nitrógeno puro la descarburación es menor, aunque también se produce. Es necesario tener en cuenta que la cantidad de ligante eliminado aumenta con el tiempo de eliminación lo cual favorece la descarburación del acero.

Es bien sabido que por ejemplo, los aceros del grupo M tienen gran facilidad para descarburarse durante la sinterización. Ya que el control del carbono es esencial para obtener las mejores propiedades finales, Zhang ⁸⁷ sugiere una eliminación del ligante inicial en vacío, seguido de una presinterización en H₂ a 900°C. Ésta debe llevarse a cabo a una temperatura a la que el hidrógeno sea capaz de reducir todo el carbono dejado por el ligante pero sin actuar sobre el carbono combinado, presente en la composición inicial del acero. Además debe ser capaz de reducir los óxidos superficiales puesto que la presencia de estos es la principal fuente de descarburación.

2.3.4. Sinterización de aceros rápidos obtenidos por MIM.

La temperatura de sinterización en materiales obtenidos mediante el moldeo por inyección debe estar justo por encima de la de solidus de la aleación. Los tiempos pueden ser cortos pero se debe llevar a cabo un calentamiento uniforme de la pieza para asegurar la correcta densificación ⁸⁸.

Para la sinterización de un acero M2 moldeado por inyección, Myers y col. ⁸⁹ proponen un proceso en continuo con ciclos ajustados a las diferentes geometrías de las piezas así como a los diferentes hornos utilizados. Para este material se requiere un control férreo de la temperatura pero los tiempos no son tan críticos por lo que es posible llevar a cabo su sinterización en continuo simplemente manteniendo un adecuado control de la atmósfera, insistiendo especialmente en conservar bajo el contenido en oxígeno.

Las atmósferas juegan un papel crítico durante la sinterización. Una atmósfera reductora como el hidrógeno evita la oxidación aunque también produce una ligera descarburación. Otra función importante de la atmósfera es la de controlar el contenido en carbono de las piezas. Generalmente no se utilizan gases inertes en la sinterización de estos materiales ya que quedarán atrapados en los poros aislados y dificultarán la densificación ⁹⁰.

Varios autores han estudiado los efectos beneficiosos de la sinterización en nitrógeno ^{79, 80, 91} en aceros rápidos moldeados por inyección. Los principales son que no sólo protege frente a la oxidación sino que además es permeable a la matriz del material lo que, como ya fue mencionado en el apartado 2.2.4.2, lleva a la sustitución del carbono por nitrógeno, produciendo M (C,N) en lugar de MC, más estables y capaces de impedir el crecimiento de grano. Aún así, para el acero M2 obtenido por moldeo por inyección y sinterizado en nitrógeno, se encontró que su temperatura de sinterización estaba 50°C ^{91, 92} por encima de la obtenida en vacío ⁹³.

En cambio, en el caso del acero T15, Jauregui y col. ⁹¹ son capaces de sinterizar, en atmósferas industriales a 1150°C, dos tipos de polvo T15 de diferente morfología uno atomizado en agua y otro en gas con resultados idénticos y muy satisfactorios.

2.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- ¹ E. Klar Ed. Metals Handbook 9th Edition. Vol. 7, pp. 14-19. American Society for Metals (EE.UU). (1998).
- ² G. Hoyle. High Speed Steels. Butterworth & Co (Reino Unido). (1988).
- ³ H. F. Fischmeister, R. Riedl, S. Kargöz. Metallurgical Transactions A. Vol. 20, pp. 2133- 2148. (1989).
- ⁴ T. Levin, R. P. Hervey. Metal Progress. Vol. 120, pp. 31-34. (1979).
- ⁵ W. B. Eisen. Proceeding of the 5th International Conference of the Advance Particulate Materials and Processes. pp. 55- 63. (1997).
- ⁶ G. Hoyle, E. Ineson. Journal of the Iron Steel Institute. Vol 193. pp 254-269. (1959).
- ⁷ P. Hellman. Scandinavian Journal of Metallurgy. Vol. 27, pp. 44- 52. (1998).
- ⁸ J. R. Davies Ed. ASM Specialty Handbook. Tool Materials. ASM International, The Materials Information Society. (1998).
- ⁹ C. S. Wright. Powder Metallurgy. Vol.32 nº 2, pp. 114-117. (1989).
- ¹⁰ R. Wilson. Metallurgy and Heat Treatments of Tool Steels. Cap. 2, pp.163. Mc Graw Hill Book Company (Reino Unido). (1975).
- ¹¹ W. Rong, H-O. Andrén, G. L. Dunlop. Proceedings of the Third Scandianvian Symposium in Materials Science. Vol. 26, nº 4, pp. 67-72. (1983).
- ¹² G. S. Steven, J. J. Hauser, T. A. Neumeyer, J. M. Capenos. Transactions of the ASM. Vol. 62, pp. 180-194. (1965).
- ¹³ S. Karlsson, B. Lehtinen, B. Aronsson. Swedish Institute for Metals Research. Report nº IM-996 (1974).
- ¹⁴ E. Haberling, H. Martnes. Thyssen Edelst. Technology Ber. Vol. 3, pp. 100. (1977).
- ¹⁵ K. Stiller, L-E Svensson, P. R. Howell, W. Rong, H-O Andrén, G. L. Dunlop. Acta Metallurgica. Vol. 32, nº 9, pp. 1457-1467. (1984).
- ¹⁶ W. Rong, G. L. Dunlop. Acta Metallurgica. Vol. 32, nº 10, pp. 1591-1599. (1984).
- ¹⁷ CD- Product of the European Commission 's Leonardo da Vinci Programme. "Powder Metallurgy. Materials, processes and applications. EPMA. (2000).
- ¹⁸ J. R. Davies Ed. Handbook of carbon and alloy steels. pp. 51-67. ASM International, The Materials Information Society. (1996).
- ¹⁹ P. Matteazzi, F. Wolf. Materials Science and Engineering A. Vol. 246, pp. 235-243. (1998).
- ²⁰ P. Matteazzi, F. Wolf. Materials Science and Engineering A. Vol. 248, pp. 19-34. (1998).
- ²¹ R. J. Henry. Proceedings of the 1987 Annual Powder Metallurgy Conference. Vol. 43, pp. 399-414. (1987).

- ²² C. S. Wright, A. S. Wronski, I. Iturriza. *Materials Science and Technology*. Vol. 16, pp. 945-957. (2000).
- ²³ C. S. Wright, B. Ogel. *Powder Metallurgy*. Vol. 36, nº 3, pp. 213-219. (1993).
- ²⁴ C. S. Wright, B. Ogel, F. Lemoisson, Y. Bienvenu. *Powder Metallurgy*. Vol. 38, nº 3, pp. 221-229. (1995).
- ²⁵ J. V. Bée, P. R. Brewin, P. D. Nuthern, J. V. Wood. *Metal Powder Report*. Vol. 43, pp. 177-184. (1988).
- ²⁶ S. Jauregui, F. Fernández, R. H. Palma, V. Martínez, J. J. Urcola. *Metallurgical Transactions A*. Vol. 23 A, pp. 389-399. (1992).
- ²⁷ O. Grinder, L. Berglin, M. Sporrang. *Modern Developments in PM*. Vol. 17, nº 7, pp. 407- 425. (1985).
- ²⁸ R. M. German. *Metallurgical and Materials Transactions A*. Vol. 28 A, pp. 1153-1167. (1997).
- ²⁹ C. S. Wright, M. Youseffi, A. S. Wronski, I. Ansara, M. Durand-Charre, J. Mascarenhas, M. M Oliveira, F. Lemoisson, Y. Bienvenu. *Powder Metallurgy*. Vol. 42, nº2, pp. 131-145. (1999).
- ³⁰ R. M. German. *International Journal of Powder Metallurgy*. Vol. 26, nº 1, pp. 23-34. (1990).
- ³¹ S. Talacchia, J. I. Martín, I. Urrutibeaskoa, S. Jauregui, R. Palma, V. Martínez, J. J. Urcola. *Powder Metallurgy*. Vol. 36, nº 4, pp. 275-280. (1993).
- ³² I. Urrutibeaskoa, J. J. Urcola. *Powder Metallurgy*. Vol. 36, nº 1, pp. 47-54. (1993).
- ³³ S. Talacchia, J. Amador, J. J. Urcola, R. Reinstadler. *Metal Powder Report*, pp. 16-20. (1995).
- ³⁴ I. Aguirre, S. Talacchia, J. J. Urcola, M. Oliveira, R. Reinstadler, J. Berasategui, P. Pacheco. *Metal Powder Report*, pp. 12-16. (1996).
- ³⁵ I. Aguirre, S. Giménez, S. Talacchia, T. Gómez-Acebo, I. Iturriza. *Powder Metallurgy*. Vol. 42, nº4, pp 353-357. (1999).
- ³⁶ I. Aguirre, S. Giménez, T. Gómez-Acebo, S. Talacchia, I. Iturriza. *Powder Metallurgy*. Vol. 44, nº 3, pp. 211-220. (2001).
- ³⁷ P. Muro, S. Giménez, I. Iturriza. *Scripta Materialia*. Vol. 46, nº 5, pp. 369-373. (2002).
- ³⁸ C. S. Wright, J. M. G. Mascarenhas, M. M. Oliveira. *Proceedings of the 1998 PM World Congress*. Vol. 5, pp. 377-382.(1999).
- ³⁹ S. Talacchia, F. Oliveira, M Oliveira, J. J. Urcola. *Proceedings of the 1996 World Congress in Powder Metallurgy*. pp. 17-189/17-202. (1996).
- ⁴⁰ R. H. Palma, V. Martínez, J. J. Urcola. *Patente española nº 9001849*.
- ⁴¹ E. Gordo. *Tesis Doctoral*. Universidad Politécnica de Madrid. Escuela de Minas. (1998).
- ⁴² E. Gordo, F. Velasco, N. Candela, J.M Torralba, M. Pellazzari, A. Molinari. *Proccedings of the European Conference on Advances in Hard Materials Production*. Vol. 1, pp. 75-82. (1999).
- ⁴³ J. M. Torralba, L. E. G. Cambronero, J. M. Ruiz-Prieto, M. M. das Neves. *Powder Metallurgy*. Vol. 36, nº 1, pp. 55-66. (1998).

- ⁴⁴ F. Velasco, E. Gordo, R. Isabel, E. M. Ruiz-Navas, A. Bautista, J. M. Torralba. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. Vol. 19, pp. 319-323. (2001).
- ⁴⁵ F. Velasco, R. Isabel, N. Antón, M. A. Martínez, J. M. Torralba. *Composites: Part A*. Vol. 33, pp. 819-827. (2002).
- ⁴⁶ E. Gordo, A. Rubio, F. Velasco, J. M. Torralba. *Journal of Materials Science Letters*. Vol. 19, pp. 2011-2014. (2001).
- ⁴⁷ E. Gordo, F. Velasco, M. A. Martínez, J. M. Torralba. *Revista de Metalurgia de Madrid*. Vol. 38, pp. 83-93. (2002).
- ⁴⁸ J. M. Torralba, E. Gordo. *Powder Metallurgy Progress*. Vol. 2, nº 1, pp. 1-9. (2002).
- ⁴⁹ B. Sustaršić, L. Košec. *Proceedings of the International Conference on Advances in Material and Processing Technologies 2001*. Vol. 3, pp. 1321-1330. (2001).
- ⁵⁰ H. J. Niu, I. T. H. Chang. *Scripta Materialia*. Vol. 39, nº1, pp. 67-72. (1998).
- ⁵¹ P. Beiss. *Pulvimetallurgie in Wissenschaft und Praxis Band 6*. Ed. Verlag Schmid GmbH. pp. 173-202. (1990).
- ⁵² P. Beiss, M. T. Podob. *Powder Metallurgy*. Vol. 25, nº2, pp. 69-74. (1982).
- ⁵³ W. J. C. Price, M. M. Rebbeck, A. S. Wronski. *Powder Metallurgy*. Vol. 28, nº 2, pp. 79- 84. (1985).
- ⁵⁴ F. L. Jagger, W. J. Price, P. I. Walker, P. Smith. *Powder Metallurgy*. Vol. 20, pp. 151- 157. (1977).
- ⁵⁵ A. B. Smith. *Tesis Doctoral*. Universidad de Bradford. (1979).
- ⁵⁶ P. Jurči. *Powder Metallurgy*. Vol. 41, nº 4, pp. 269-273. (1998).
- ⁵⁷ B. Ögel, E. Tekin. *Steel Research*. Vol. 69, nº6, pp. 247-252. (1998).
- ⁵⁸ H. E. Amaya, E. T. Andreotti. *Advances in Powder Metallurgy*. Vol. 3, pp. 385-399. (1990).
- ⁵⁹ G. Dowson, B. Williams. *Metal Injection Moulding, a new Manufacturing process for precision engineering components*. Edited by European Powder Metallurgy Association. Folleto explicativo. (1995).
- ⁶⁰ R. M. German. *Powder Injection Molding*. MPIF. (Princeton, EE. UU) (1990).
- ⁶¹ N. J. E. Adkins, G. P. Yiasemides. *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*. Vol. 7, pp. 201-214. (1992).
- ⁶² R. M. German. *Advances in Powder Metallurgy*. Vol. 3, pp. 51. (1989).
- ⁶³ L. Nyborg, E. Carlström, A. Warren, H. Bertilsson. *Powder Metallurgy*. Vol. 41, nº 1, pp. 41-45. (1998).
- ⁶⁴ D. M. Liu, W. J. Tseng. *Journal of Materials Science*. Vol. 35, pp. 1009-1016. (2000).
- ⁶⁵ Y. Liu, B. Huang, X. Qu. *Powder Metallurgy*. Vol. 42, nº1, pp. 86-90. (1999).
- ⁶⁶ S. Niederhauser. *Thesis for the Masters of Science Degree*. Universidad de Chalmers (Suecia). 2000.

- ⁶⁷ H. H. Angermann, O. Van der Biest. *International Journal of Powder Metallurgy*. Vol. 29, nº 3, pp. 239-250. (1993).
- ⁶⁸ H.H. Angermann, O. Van der Biest. *Proceedings of the Powder Metallurgy World Congress*. pp. 237-240. (1993).
- ⁶⁹ J. A. Moore, B.P. Jarding, B.K. Lograsso and I.E. Anderson. *Journal of Materials Engineering and Performance*. Vol. 4, nº 3. pp. 275-282. (1995).
- ⁷⁰ R. M. German, A. Bose. *Metal Powders Industry Federation*. pp. 175-218. (1997).
- ⁷¹ R. M. German. *International Journal of Powder Metallurgy*. Vol. 23, nº 4, pp. 237-245. (1987).
- ⁷² A. Johnsson, E. Carlström, E. Hermansson, R. Carlsson. *Materials Science Monographs, 16 Ceramic Powders*. pp. 767-772. (1983).
- ⁷³ L. Castro. Tesis doctoral. Universidad Carlos III de Madrid. (2002).
- ⁷⁴ P. A. Wendhausen, M. C. Fredel, R. M. do Nascimento, J. G. Justino, L. M. de Resende, A. N. Klein. *Proceedings of the 1998 PM World Congress*. Vol. 3, pp. 81-87. (1999).
- ⁷⁵ M. S. Park, J. K. Kim, S. Ahn, H. J. Sung. *Journal of Materials Science*. Vol. 36, pp. 5531- 5536. (2001).
- ⁷⁶ T. Shimizu, Y. Mukaroshi, T. Sano. *Proceedings of the 1998 PM World Congress*. Vol. 3, pp. 103-108. (1998).
- ⁷⁷ T. Shimizu, A. Kitazima, M. Nose, S. Fuchizawa, T. Sano. *Proceedings of the International Conference on Advances in Materials and Processing Technologies, AMPT'99*. Vol. 2, pp. 791-796. (1999).
- ⁷⁸ N. Myers, R. M. German. *World Congress on Powder Metallurgy and Particulate Materials*. Vol. 3, nº 18, pp. 77-90. (1996).
- ⁷⁹ J. M Ruiz-Román, J. M. Torralba, L. E. G. Cambronero, F. Velasco, J. M. Ruiz-Prieto. *Proceedings of the World Congress on Powder Metallurgy & Particulate Materials, MPIF*. Vol. 5, pp. 105-114. (1996).
- ⁸⁰ J. M. Torralba, J. M. Ruiz- Román, L. E. G. Cambronero, J. M. Ruiz-Prieto, M. Gutiérrez-Stampa. *Journal of Materials Processing Technology*. Vol. 64, pp. 387-395. (1997).
- ⁸¹ B. Levenfeld, A. Várez, L. Castro, J. M. Torralba. *Proceedings of the International Conference on Advances in Materials and Processing Technologies, AMPT'99*. Vol. 2, pp. 797-804. (1999).
- ⁸² A. Várez, J. Portuondo, B. Levenfeld, J. M. Torralba. *Materials Chemistry and Physics*. Vol. 67, pp. 43-48. (2001).
- ⁸³ B. Levenfeld, A. Várez, J. M. Torralba. *Metallurgical and Materials Transactions A*. Vol. 33A, pp. 1843-1851. (2002).
- ⁸⁴ Y. Wu, R. M. German, D. Blaine, B. Marx, C. Schlaefter. *Journal of Materials Science*. Vol. 37, pp. 3573-3583. (2002).
- ⁸⁵ M. Achikita, A. Otsuka. *Proceedings of 2000 PM World Congress*. Vol. 2, pp. 308-310. (2000).

- ⁸⁶ H. Miura, H. Gondo, T. Honda, T. Kono. Proceedings of the 1993 PM World Congress. pp. 273-276. (1993).
- ⁸⁷ H. Zhang. Materials Manufacturing Processes. Vol. 12, pp. 673-679. (1997).
- ⁸⁸ R. M. German. International Journal of Powder Metallurgy. Vol. 35, nº 4, pp. 57-67. (1999).
- ⁸⁹ N. S. Myers, T. Weaver, A. Lal, R. M. German. Proceedings of Powder Moulding Technologies (Innovative Material Solutions). pp. 227-240. (1998).
- ⁹⁰ Z. Y. Liu, N. H. Loh, K. A. Khor, S. B. Tor. Materials Letters. Vol. 45, pp. 32-38. (2000).
- ⁹¹ S. Jauregui, F. Castro, J. J. Urcola. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, MPIF. Vol. 19, pp. 193-206. (1996).
- ⁹² Z. Y. Liu, N. H. Loh, K. A. Khor, S. B. Tor. Materials Science & Engineering. Vol. A 293, pp. 46-55. (2000).
- ⁹³ M. Igharo, J. V. Wood. Powder Metallurgy. Vol. 33, nº 1, pp. 70-76. (1990).

Capítulo 3. Introducción a la Química de los Compuestos Orgánicos

3.1. ALMIDÓN	67
3.1.1. Química del almidón.	67
3.1.2. Proceso de gelificación.	69
3.2. AGENTE AGLUTINANTE: GOMA DE XANTANO	73
3.2.1. Características.	74
3.3. AGENTE DISPERSANTE: ÁCIDO POLIACRÍLICO.....	75
3.3.1. Química superficial de las partículas y reología.	75
3.3.2. Proceso de dispersión.	76
3.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78



3.1. ALMIDÓN.

El almidón es conocido desde los tiempos más antiguos. Fueron los griegos quienes le nombraron *amylon*, probablemente porque, al contrario de lo que sucede con la harina, se obtenía no por molido sino por lavado. Tanto Plinio como Dioscórides citan el almidón de Creta y de Egipto como el mejor. Allí se obtenía del grano a partir de una sustancia fermentable, utilizando cedazos y piedras porosas para evitar que se agriase el producto. Poco se sabe sobre la aparición de la industria del almidón. Se admite como probable que los holandeses en el siglo XVI ya fabricaban almidón a gran escala, posiblemente de trigo, pero el desarrollo debió efectuarse a la vez en otros países. En Francia, la "Société pour l'Encouragement des Arts" llegó a ofrecer un premio en el año 1806 al mejor método para obtener almidón de otro modo que por la tradicional fermentación ¹.

3.1.1. Química del almidón.

El almidón es la mayor reserva de carbohidratos que poseen tubérculos y semillas y se encuentra en forma de granos, cada uno de los cuales contiene muchos millones de moléculas de amilopectina, figura 3.1, además de gran cantidad de pequeñas moléculas de amilosa, figura 3.2.

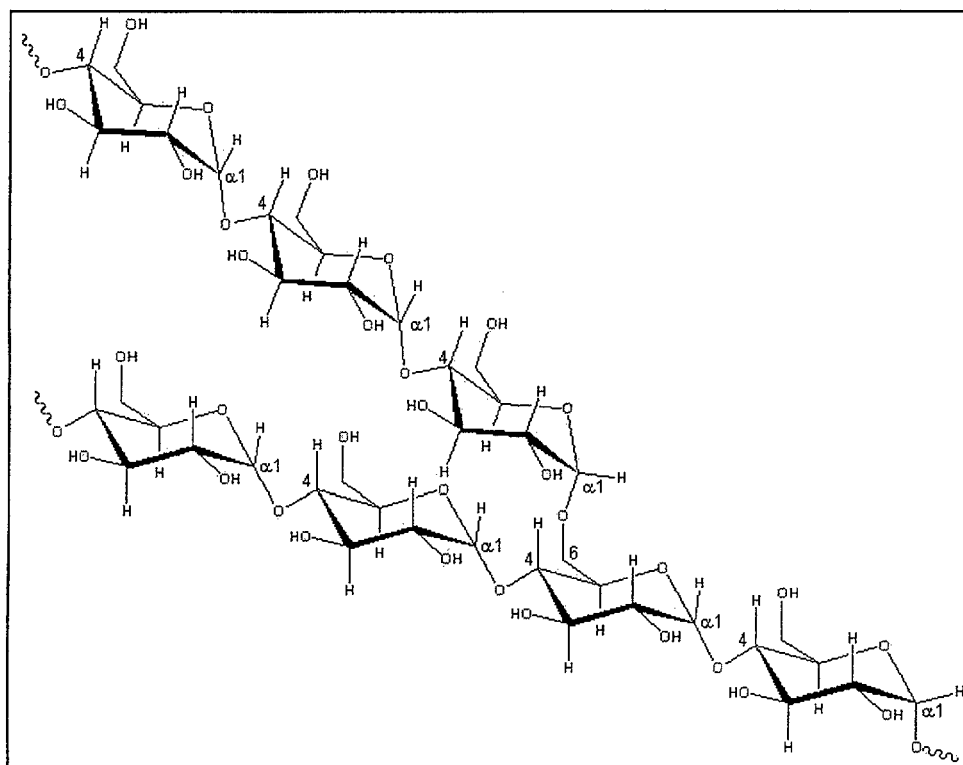


Figura 3.1. Estructura parcial de la amilopectina ².

El almidón se compone fundamentalmente de dos tipos de unidades estructurales, la amilosa (generalmente entre el 15 y el 20%) y la amilopectina (entre el 80-85%). Ambos son polímeros formados por unidades de D-glucosa. En la amilosa las uniones de carbonos son $\alpha(1-4)$ - mientras que en la amilopectina un residuo de cada treinta está unido en forma $-(1-6)-$ con ramificaciones. La proporción relativa de amilosa y amilopectina así como la cantidad de puntos de ramificación depende de la fuente de donde se obtuvo el almidón ^{2,3}.

De los dos componentes mayoritarios del almidón, la amilosa es la que actúa principalmente como coloide. Su estructura molecular, muy extendida, proporciona gran viscosidad a las soluciones acuosas y varía relativamente poco con la temperatura. Sus cadenas helicoidales poseen una superficie interna bastante hidrofóbica que no es capaz de retener agua en su interior. La amilosa es quién forma el gel y su cristalización al enfriarse disminuye la estabilidad durante el almacenamiento provocando contracciones y la expulsión de agua retenida (sinéresis). Si se incrementa la concentración de amilosa se disminuye la adherencia del gel pero se incrementa su firmeza. La amilopectina interfiere en la interacción entre las cadenas de amilosa y su disolución puede llevar a una disminución inicial de la viscosidad seguida de un incremento en la consistencia ^{2,4}.

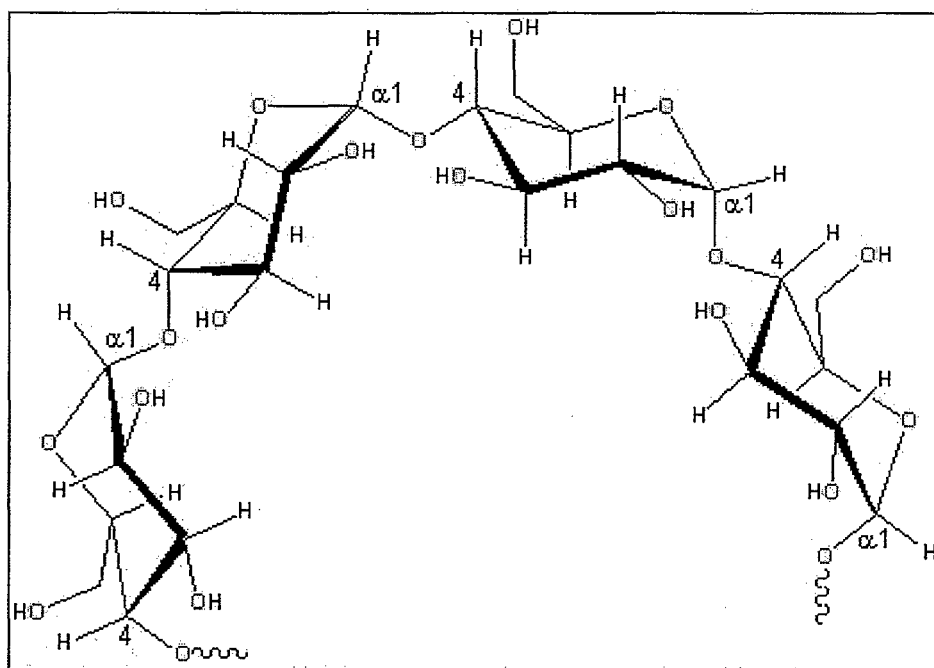


Figura 3.2. Estructura parcial de la amilosa ².

3.1.2. Proceso de gelificación.

La amilosa y la amilopectina se unen para formar una red cristalina, es decir, una estructura tridimensional en la que los átomos y las moléculas se estructuran para alcanzar una posición de equilibrio. Bajo el efecto de humedad y calor, esta estructura experimenta modificaciones sustanciales y como resultado de ellas el almidón adquiere propiedades químicas y físicas diferentes. Los granos de almidón absorben agua y se hinchan, lo que modifica su superficie y les hace perder una de las características más típicas de los cristales, la de la doble refracción de la luz, volviéndose impermeables al efecto de ésta. Este fenómeno se conoce con el nombre de gelatinización o gelificación ^{5,6}. La figura 3.3 muestra un esquema del desarrollo del proceso ⁷.

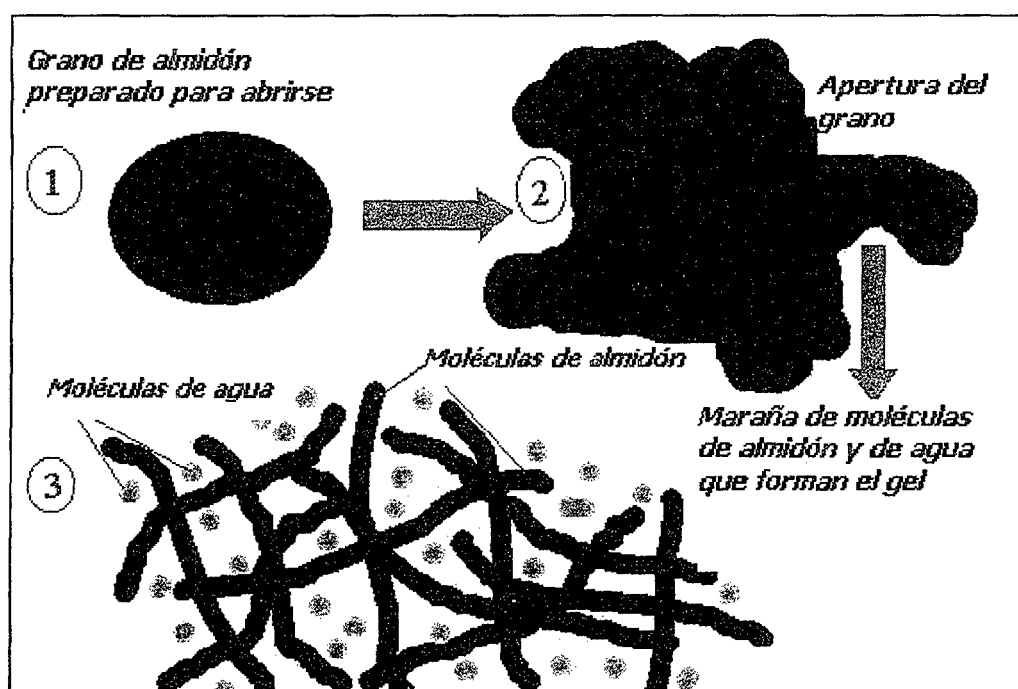


Figura 3.3. Proceso de gelificación ⁷.

El paso 1 muestra el grano de almidón hinchado preparado para abrirse. En el paso 2 el grano ya se ha abierto y las moléculas de agua pueden comenzar a penetrar en su estructura. El paso 3 refleja la estructura final una vez que el almidón ha absorbido el agua, de manera que dichas moléculas de agua quedan atrapadas dentro de la red formando un gel. Este esquema puede ser completado con imágenes de microscopía electrónica de barrido, figura 3.4, tomadas durante la gelificación de un almidón de maíz ⁵. Las dos primeras imágenes, a y b, muestran granos de almidón en los que es posible apreciar la refracción de la luz. Sin embargo, a medida que la temperatura va aumentando se observa como la birrefracción se va perdiendo lo cual significa que las capas externas están empezando a absorber agua y a gelificar.

Aun así, a 60°C la gelificación es todavía muy limitada. En la tercera y cuarta imagen, c y d, la estructura cristalina de los granos de almidón ha desaparecido debido a que el agua ha penetrado muy profundamente. También es importante tener en cuenta el papel jugado por la amilosa, que a una temperatura próxima a la de ebullición del agua forma soluciones coloidales que se colocan en la superficie de los granos gelificados. Esta situación final hace posible que los granos de almidón se aglomeren entre sí. Por último, la imagen final, e, muestra los efectos de la implosión de los granos gelificados de almidón debido a un calentamiento excesivo. En esta situación todos los enlaces químicos que mantenían las cadenas, tanto de la amilosa como de la amilpectina unidas se han roto y con ello se ha destruido la estructura cohesiva que se alcanza durante la gelificación⁵.

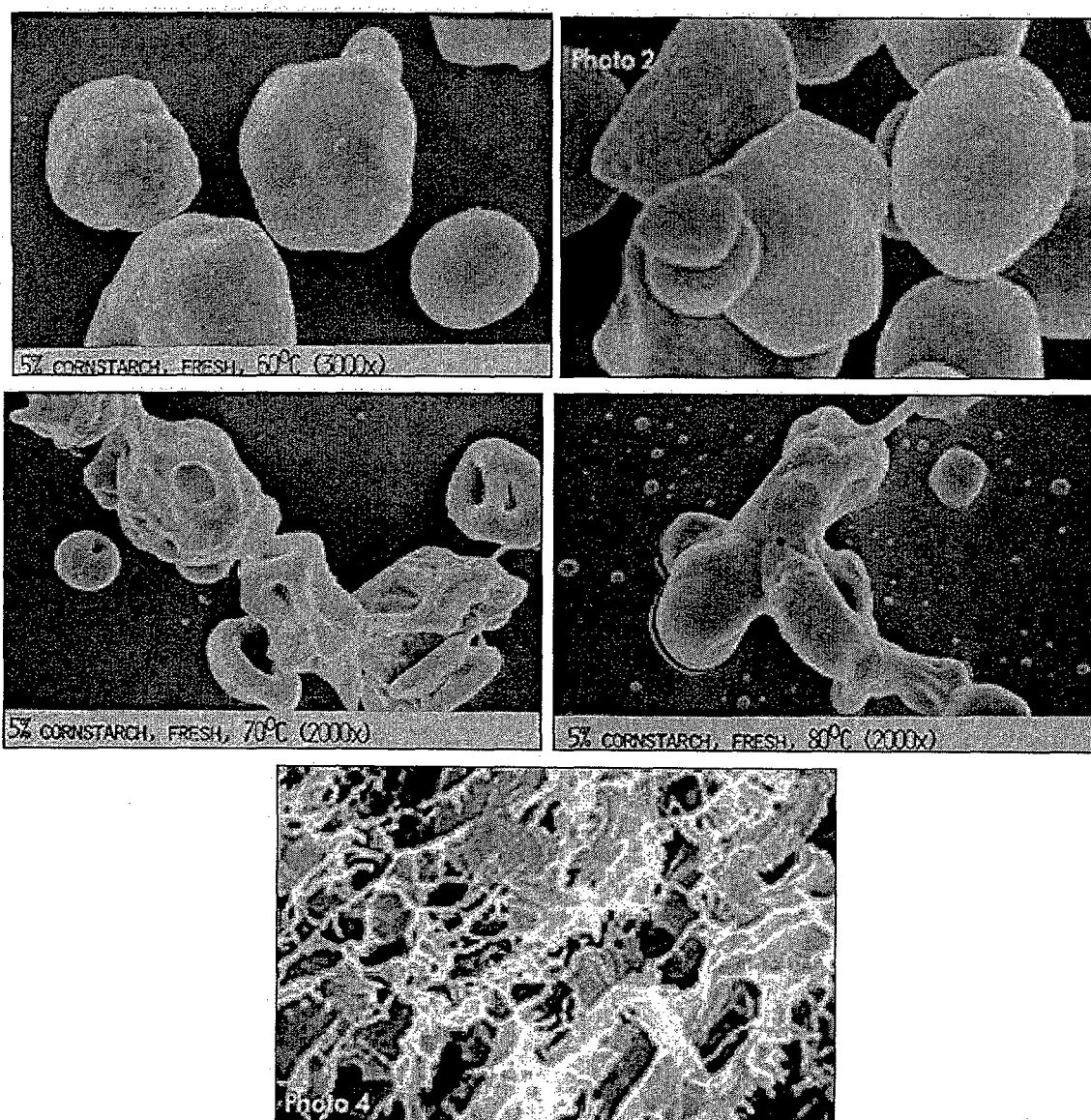


Figura 3.4. Proceso de gelificación de almidón de maíz. Imágenes tomadas por microscopía electrónica de barrido a diferentes temperaturas. De izquierda a derecha y de arriba abajo, a, b, c, d y e (ver texto)⁸.

Si la temperatura del agua está cercana a la de ebullición, los granos de almidón pueden destruir su estructura y perder sus propiedades. Lo mismo ocurre si la temperatura disminuye pero el almidón se encuentra sometido a un esfuerzo mecánico muy pronunciado, por ejemplo, fuerte agitación mecánica. Si el proceso de gelificación se ha llevado a cabo de forma efectiva, el almidón puede retener el agua entre sus granos gracias a las cadenas de amilosa que actuarán como coloides y a las variaciones en la superficie de su estructura cristalina que se ha vuelto impermeable. Aún así este nuevo estadio puede no ser el definitivo. Si la gelificación es sólo parcial, las cadenas de amilosa tenderán a volver a su estado original. Este fenómeno se denomina retrogradación y con él, los granos de almidón devuelven parte del agua absorbida durante la fase de gelificación ⁹.

Los granos de almidón en agua fría o a temperatura ambiente no absorben agua, sino que sólo se humedecen en la superficie. Al aumentar la temperatura del agua, comienza su absorción, primero en la superficie y luego más profundamente. Es importante recordar que la correcta gelificación del almidón requiere a la vez que los granos se hinchen lo más posible y que la temperatura aplicada sea la suficiente como para permitir tanto la absorción de agua como la gelificación de la estructura. Estos dos parámetros (humedad y temperatura) varían dependiendo de los tipos de almidón. Este cambio progresivo en la estructura cristalina de los granos de almidón, hasta que se consigue la gelificación, se mostró en la figura 3.4. El resultado final de la estructura, es decir, una vez que se ha producido la gelificación de todo el almidón, se muestra en la figura 3.5.

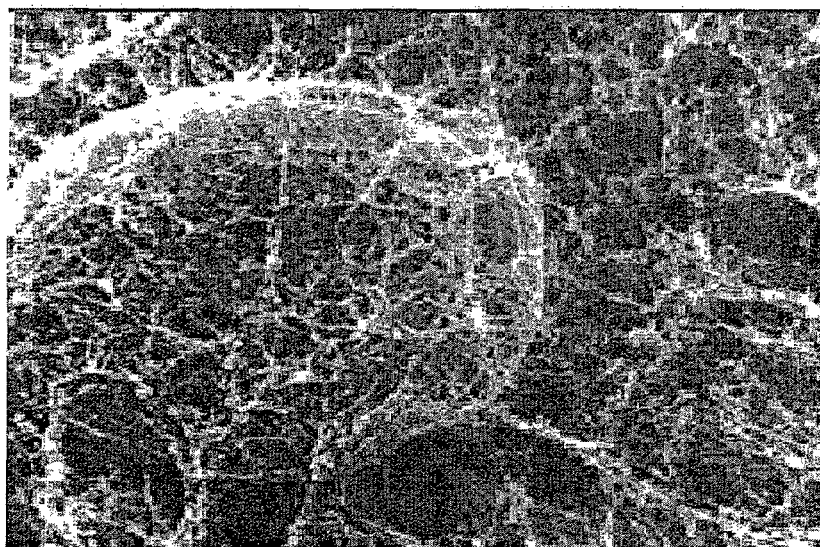


Figura 3.5. Estructura gelificada de un grano de almidón ¹⁰.

La gelificación ocurre paso a paso, hasta un nivel final en el que la hinchazón de los granos es la máxima posible permitida según el tipo de enlace químico de las moléculas que mantiene unidas las cadenas de amilosa y amilopectina.

El nivel de gelificación que se puede conseguir depende de múltiples variables ⁵:

- La cantidad de agua disponible para la absorción de cada grano de almidón.
- La temperatura del agua.
- Los niveles de concentración de la solución agua-almidón.
- Las especies vegetales de las que derive el almidón.
- La granulometría.
- El nivel de esfuerzo mecánico al que ha sido sometido cada grano durante el proceso de molienda o cualquier otro de extracción.
- La presencia de otros elementos químicos que puedan interferir en el proceso.
- El pH de la solución.

Por definición, el almidón sin tratar está deshidratado. Si se calienta en ausencia de agua o con una cantidad muy limitada la gelificación es imposible. En este caso, el efecto producido por el calor es más o menos una hidrólisis parcial del almidón donde se liberan dextrinas. La dextrinización afectará a la viscosidad así como a las fuerzas de cohesión del almidón por lo que la gelificación se verá afectada si se realiza más tarde. Por eso es importante cuidar su manipulación¹¹.

En general las características más importantes del proceso podrían resumirse como sigue:

1. Los granos de mayor tamaño serán los primeros en absorber agua. Con un porcentaje igual de agua absorbida en relación a su masa, los granos más grandes requieren menos energía térmica que los más pequeños.
2. La absorción de agua es posible gracias a la debilidad de los enlaces químicos (de hidrógeno) que mantienen las cadenas de amilosa y amilopectina unidas. La reducción de esos enlaces es proporcional a la temperatura, aunque solamente la presencia de calor puede hacer que las moléculas de agua se inserten entre dos moléculas de amilosa y amilopectina.
3. Como la amilosa es soluble en agua caliente, con la absorción de agua forma una solución coloidal que tiende a colocarse en la superficie de los granos soportada por los enlaces químicos que existen entre los granos ⁵.

3.2. AGENTE AGLUTINANTE: GOMA DE XANTANO.

Se trata de un tipo de biopolímero generado por la bacteria *Xanthomonas Campestris*. Utilizando almidón de maíz como materia prima, se puede obtener mediante procesos biológicos ¹².

La goma de xantano es un polímero empleado principalmente en cosmética como espesante, estabilizador y agente en suspensión. Es soluble en agua fría, donde forma suspensiones coloidales insolubles en la mayoría de los disolventes orgánicos. Además es muy estable en presencia de ácidos y sales. Se comercializa en forma de polvo y se recomienda su adición al agua antes que cualquier otro compuesto para conseguir mejor resultado. Es compatible con los derivados de la celulosa, pectinas, almidón, gelatinas, dextrinas, etc, y resulta altamente resistente a la degradación enzimática ¹³. Su estructura molecular viene reflejada en la figura 3.6.

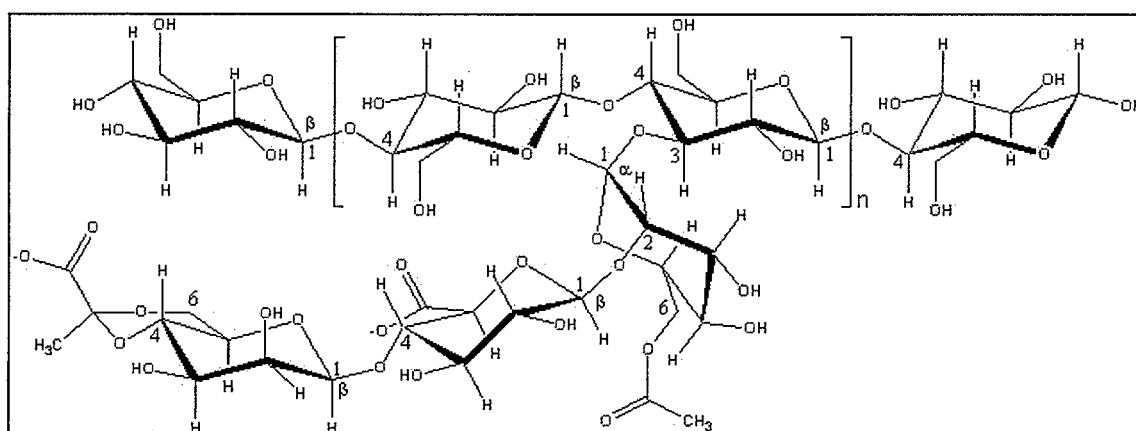


Figura 3.6. Estructura molecular del xantano ¹⁴.

Consiste en un polielectrolito aniónico con una columna vertebral de β -(1-4)-D-glucopiranososa, la misma estructura que la celulosa, junto con cadenas laterales de ácido glucourónico y manopiranososa. Su fórmula química es $(C_{35}H_{49}O_{29})_n$ ¹⁵.

Cada molécula de xantano consiste en, aproximadamente, unos 700 pentámeros y la goma es menos dispersiva que muchos hidrocoloides. Puede formar una estructura intermolecular muy rígida en forma de horquilla de conformación helicoidal si se endurecen las cadenas naturales de una sola hebra. La espina dorsal de glucanos está protegida por las cadenas laterales que se encuentran a lo largo de ella, lo que le confiere una relativa estabilidad con respecto a ácidos, bases o enzimas.

La conversión entre la conformación de doble hélice y la de hebra simple más flexible, tiene lugar después de horas de calentamiento entre 40 y 80°C hasta alcanzar el equilibrio. La red formada tiene carácter pseudoplástico y la viscosidad se reduce considerablemente con el incremento de la cizalladura, pero se recupera cuando está en reposo ¹⁴.

3.2.1. Características.

La goma de xantano está considerada como un aditivo que no forma gel y se utiliza en el control de la viscosidad debido a que confiere mejores propiedades a sustancias poco propensas a formar gel. Se hidrata rápidamente en agua fría sin formar aglomeraciones para dar una viscosidad adecuada a la solución, lo que hace que sea muy utilizado como aglutinante, estabilizador, emulgente o como agente espumante. Su habilidad para retener agua y mejorar la consistencia de la solución se puede utilizar para el control de la sinéresis y para retardar la cristalización del hielo en situaciones de alternancia, hielo-deshielo. Su relativamente baja viscosidad a altas velocidades de cizalladura lo hace fácil de mezclar y de verter en un molde. El hecho de poseer, además, una alta viscosidad a bajas velocidades de cizalladura, le hace adecuado para suspensiones y recubrimientos, a la vez que proporciona estabilidad a las suspensiones coloidales ¹⁴.

La tabla III.1 muestra el resumen de algunas de las características más importantes de la goma de xantano ¹⁶.

Tabla III.1. Resumen de las características de la goma de xantano.

Estabilidad frente a temperatura y ácidos	Sus soluciones no se ven afectadas por cambios en el pH. Además la goma de xantano se disuelve en casi todos los ácidos y bases.
Control de la viscosidad	Su viscosidad es estable a valores de pH bajos y a altas temperaturas durante largos períodos de tiempo, mientras que otros hidrocoloides pierden sus propiedades bajo las mismas condiciones.
Tolerancia a las sales	La viscosidad no se ve afectada por la adición de grandes cantidades de sales.
Estabilidad frente a procesos de hielo-deshielo	Gracias a su capacidad para asociarse con el agua tiene una buena estabilidad frente a este tipo de procesos.
Compatibilidad con otros hidrocoloides	Sobre todo con otros tipos de gomas, guar por ejemplo.

3.3. AGENTE DISPERSANTE: ÁCIDO POLIACRÍLICO.

La preparación de una suspensión de polvo fino requiere la adición de un agente dispersante y/o aplicación de energía, normalmente mediante la agitación vigorosa o por ultrasonidos. El proceso de agitación separa las partículas pero sólo se mantendrán separadas si se repelen. Para ello es necesario que estén lo suficientemente cargadas en la superficie o que sean recubiertas con un agente dispersante.

Para partículas de arcilla se puede obtener una dispersión adecuada mediante el ajuste del pH a valores altos (por encima de 10), lo que cargará la superficie de las partículas. Esto funciona para casi todos los óxidos metálicos, aunque algunos como la alúmina, se dispersan mejor a bajos pHs. El hexametáfosfato de sodio o el polifosfato de sodio (Calgon) son adecuado para la mayor parte de los materiales inorgánicos. La utilización del poliacrilato de sodio (PAA, Dispex) es también muy común. La otra gran clase de agentes dispersantes son los detergentes como el dodecil sulfato de sodio (SDS) ¹⁷.

3.3.1. Química superficial de las partículas y reología.

El conformado de polvos metálicos y cerámicos, muchas veces supone el manejo de polvos de muy pequeño tamaño de partícula, por lo que la actividad superficial tiene un impacto considerable en las propiedades de la mezcla. Profundizar, por tanto, en los fenómenos de tipo químico que ocurren en la superficie de las partículas es muy importante durante todo el proceso de conformado del polvo. Antes de comenzar el procesado, que puede ser, por ejemplo "slip casting" o "tape casting" es deseable preparar la suspensión de polvo con una alta concentración de sólidos y una estabilidad adecuada. La estabilidad (el mecanismo que mantiene las partículas separadas unas de otras) depende del grado de importancia que posean las fuerzas repulsivas que existan entre las partículas. Por ello se deben tener muy en cuenta las propiedades específicas de la superficie del material en agua y/o su afinidad por los compuestos que van a ser absorbidos, los agentes dispersantes. Esto es de especial importancia en sistemas compuestos, es decir cuando distintos materiales con diferente química superficial se encuentran mezclados en la misma suspensión. Los polímeros con una gran cantidad de grupos ionizables, llamados polielectrolitos, se utilizan generalmente como dispersantes en sistemas de base acuosa. La absorción de los polielectrolitos en la superficie de las partículas proporciona una estabilización electrostérica, es decir, una combinación de fuerzas de estabilización estéricas y electrostáticas.

Sin embargo algunas veces la estabilización máxima de una suspensión de polvo no es lo adecuado. Por el contrario puede ser conveniente un cierto grado de floculación, por ejemplo para aumentar la velocidad de colada o para evitar fenómenos de segregación.

Estas adiciones normalmente proporcionan efectos coloidales, lo que afecta a la estabilidad de la suspensión. Las medidas reológicas son por ello muy adecuadas para el estudio y evaluación de las suspensiones del polvo ¹⁸.

La figura 3.7 ilustra los distintos fenómenos de estabilización proporcionados por los agentes dispersantes.

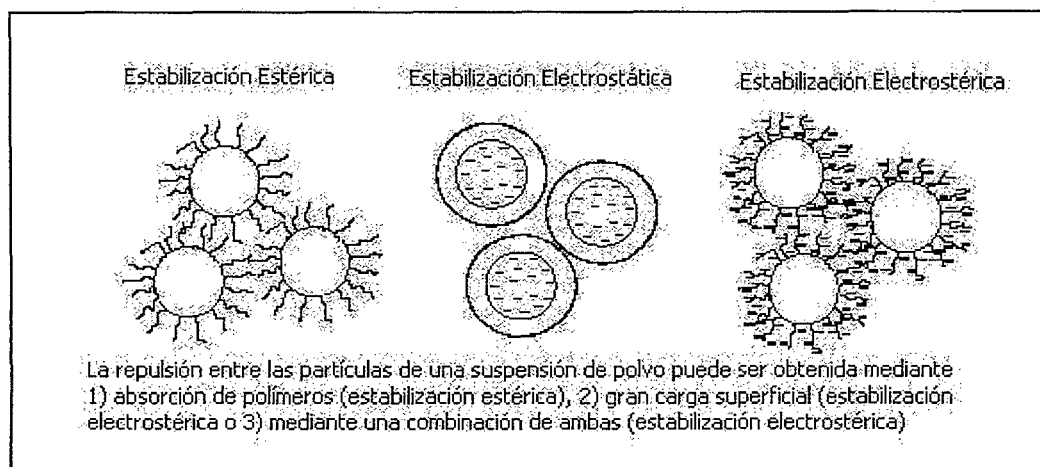


Figura 3.7. Tipos de estabilización en función de la actuación del agente dispersante ¹⁸.

3.3.2. Proceso de dispersión.

El polvo se debe mojar primero con agua que contenga el agente dispersante. Después es necesario mezclarlo para estar seguro de que el líquido entra en contacto con todo el sólido. Muestras sencillas se pueden mezclar adecuadamente con un agitador de alta velocidad hasta que se encuentren totalmente homogeneizadas. Algunos compuestos orgánicos hidrofóbicos pueden no responder bien a este tratamiento. La agitación a alta velocidad suele llevar aparejada la inclusión de burbujas de aire en la mezcla, a las que se adherirán las partículas. Estas flotarán después hacia la superficie y serán difíciles de dispersar. Por ello se debe evitar la aparición de un vórtice durante el proceso de mezclado.

Es importante asegurar que el material depositado en el fondo del contenedor se mezcla adecuadamente con el resto. Una muestra muy densa puede producir un sedimento que será muy difícil de volver a dispersar si se emplea únicamente la agitación mecánica de la mezcla, no importa lo vigorosa que ésta sea. Puede ser necesario retirar el sedimento y mojarlo antes de devolverlo a la mezcla para su homogeneización final.

El baño de ultrasonidos es un procedimiento rutinario para obtener una buena homogeneización, y es adecuado sobre todo para sistemas delicados donde la agitación a alta velocidad puede ser destructiva. Aún así es necesario tener en cuenta que pueden aparecer subproductos capaces de afectar a la muestra. No es aconsejable su utilización durante tiempos muy prolongados ¹⁷.

3.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- ¹ Fritz Ullmann Ed. Enciclopedia de Química Industrial (versión en español dirigida por el doctor José Estalella). Gustavo Gili S.A. Barcelona. 1952.
- ² De: <http://www.sbu.ac.uk/water/hysta.html>.
- ³ A. L. Lehninger. Bioquímica. Las bases moleculares de la estructura y función celular. 2ª Edición. Ed. Omega S. A. Barcelona. 1995.
- ⁴ E. Herrera. Bioquímica. Aspectos estructurales y vía metabólicas. Vol. 1. Ed. Mc Graw Hill Iberoamericana. Madrid. 1991.
- ⁵ De: http://www.professionalpasta.it/Dir_2/download/newsletter/12p22-31_e.pdf.
- ⁶ Mc Graw Hill Encyclopedia of Science and Technology. Vol. 17. 7th Edition. Ed. Mc Graw Hill, Inc. New York. (1992).
- ⁷ De: <http://www.public.iastate.edu/~cford/101Starch.html>.
- ⁸ De: <http://www.public.iastate.edu/~pkeeling/functn3.html>.
- ⁹ J. A. Radley Ed. Industrial uses of starch and its derivatives. Ed. Applied Science Publishers Ltd. London. 1990.
- ¹⁰ De: <http://ag.arizona.edu/nsc/courses/251nsc/sauces/sld011.htm>.
- ¹¹ Encyclopedia of Chemical Technology. 4th Edition. Vol. 22. Ed. John Wiley & Sons. New York. 1997.
- ¹² De: <http://www.fenchem.com/xanthangum.htm>.
- ¹³ De: <http://www.abacovital.com/fichastecnicas/polimeros/carbohidratos/Xanthan.htm>.
- ¹⁴ De: http://www.jungbunzlauer.com/products/product_21.html#top.
- ¹⁵ De: <http://www.sbu.ac.uk/water/hyxan.html>.
- ¹⁶ De: http://www.texturant-systems.com/skw_texturant/html/e/products/xanthan/funct.htm.
- ¹⁷ De: <http://www.colloidal-dynamics.com/CDUGAco1.pdf>.
- ¹⁸ De: <http://www.sci.se>.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Capítulo 4. Materiales Empleados y Procedimiento Experimental

4.1. MATERIALES EMPLEADOS..... 83

4.1.1. Polvos metálicos 83

4.1.2. Materiales orgánicos 87

4.1.2.1. Almidón 87

4.1.2.2. Aglutinante..... 88

4.1.2.3. Dispersante..... 89

4.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL..... 90

4.2.1. Diagrama de flujo del proceso. 90

4.3. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS. 93



4.1. MATERIALES EMPLEADOS.

4.1.1. Polvos metálicos.

Los aceros rápidos M2 y T15 empleados durante toda la investigación fueron suministrados por la compañía Osprey Metals Ltd. (Reino Unido). Se trata en ambos casos de un polvo prealeado, atomizado en gas. Según referencia del fabricante, el polvo tiene un tamaño de partícula inferior a 22 μm , y el análisis composicional, también proporcionado por el fabricante, se detalla en la tabla IV.1.

Tabla IV.1. Composición del polvo

HSS	% Co	% Cr	% W	% C	% Si	% Mo	% Mn	% V	% Fe
M2	0,35	3,97	6,54	0,84	0,35	4,81	0,36	1,95	80,83
T15	4,64	4,76	11,8	1,47	0,43	0,06	0,5	4,75	71,59

El análisis de la distribución del tamaño de partícula de los polvos se realizó con un equipo Laser Particle Sizer "Analysette 22" Compact (Alemania) y se obtuvieron los resultados que muestra la figura 4.1. Para los dos polvos de acero rápido, el tamaño de partícula medio fue de entre 5 y 10 μm . La distribución bimodal que aparece en la curva obtenida para el acero T15 se puede deber a la presencia de aglomerados durante el análisis.

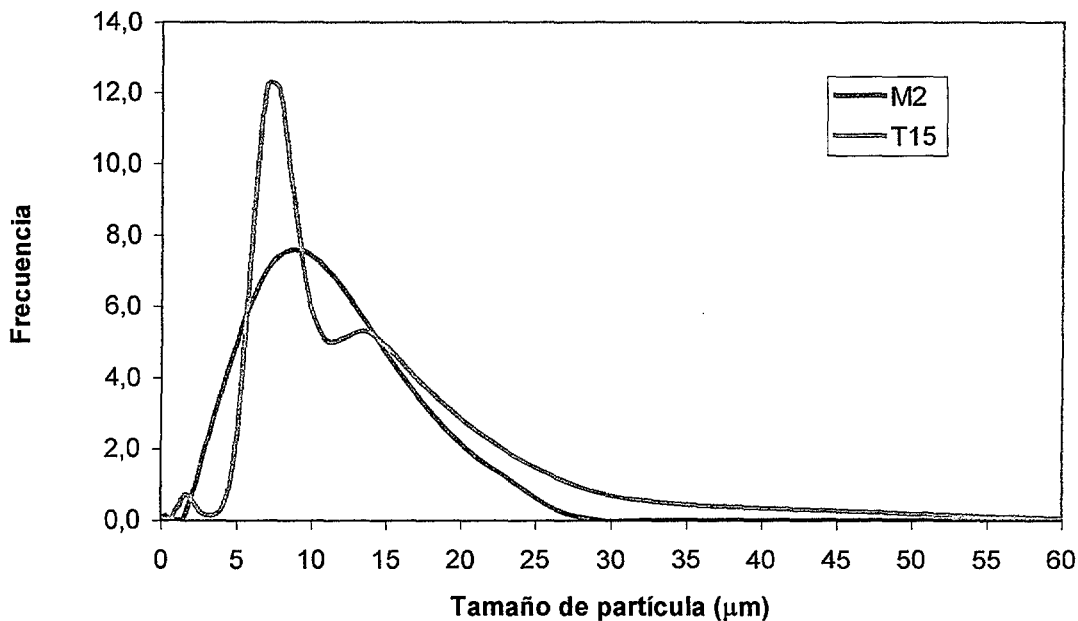


Figura 4.1. Distribución del tamaño de partícula para ambos tipos de acero.

Para determinar la estructura del polvo, las distintas fases del acero y los carburos, se llevaron a cabo análisis por difracción de rayos X para ambos tipos de acero. El equipo utilizado fue un Philips X-Pert.

El método de obtención del polvo fue, como ya se mencionó con anterioridad, la atomización en gas, uno de los más comunes en la producción de polvos de aceros rápidos para herramientas ^{1, 2}, donde el acero líquido pasa directamente desde 1600°C hasta aproximadamente 100°C en segundos y, sin ser sometido a ningún tratamiento posterior, se embala y distribuye. Este hecho permite afirmar que la posibilidad de tener ferrita presente en el polvo es muy remota, aunque puede aparecer. Lo que el difractograma muestra para los dos tipos de aceros es una mezcla de martensita y austenita junto con algún carburo de los presentes en mayor número.

La figura 4.2 muestra el difractograma obtenido para el polvo de acero M2 tal y como fue recibido del fabricante. Los picos más significativos se encuentran identificados como M (martensita), A (austenita), CV (carburo de vanadio, V_8C_7) y F (ferrita).

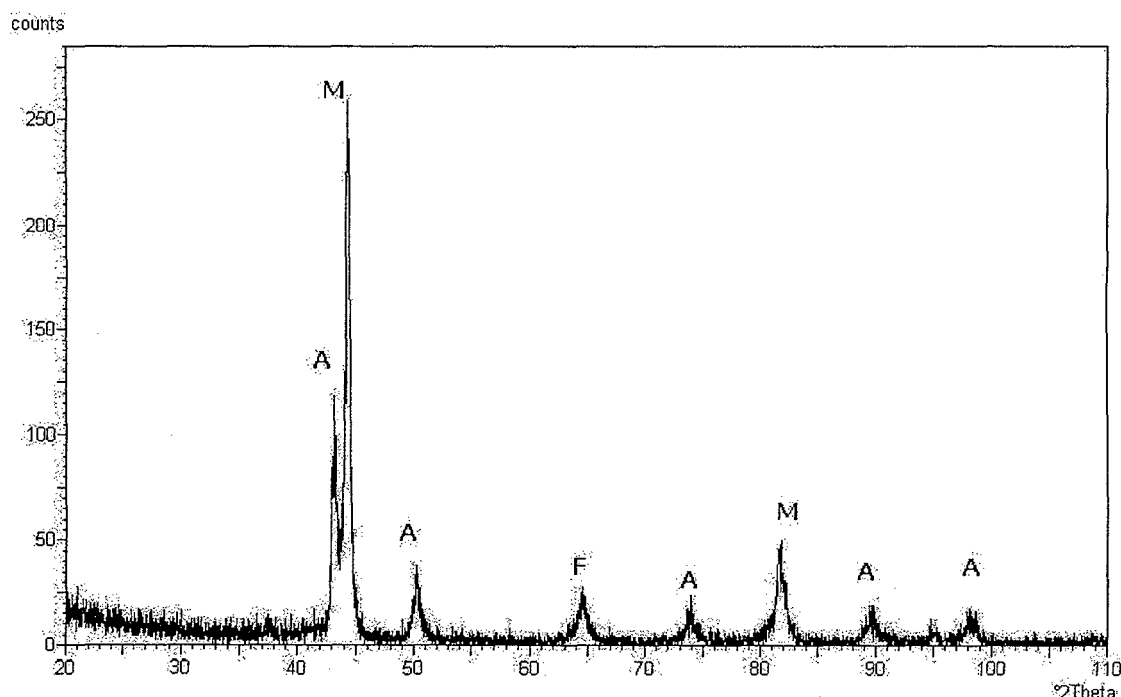


Figura 4.2. Difractograma correspondiente al polvo de acero M2.

La figura 4.3 representa el difractograma obtenido para el polvo de acero T15. El patrón seguido es el mismo, variando solamente la intensidad de los picos.

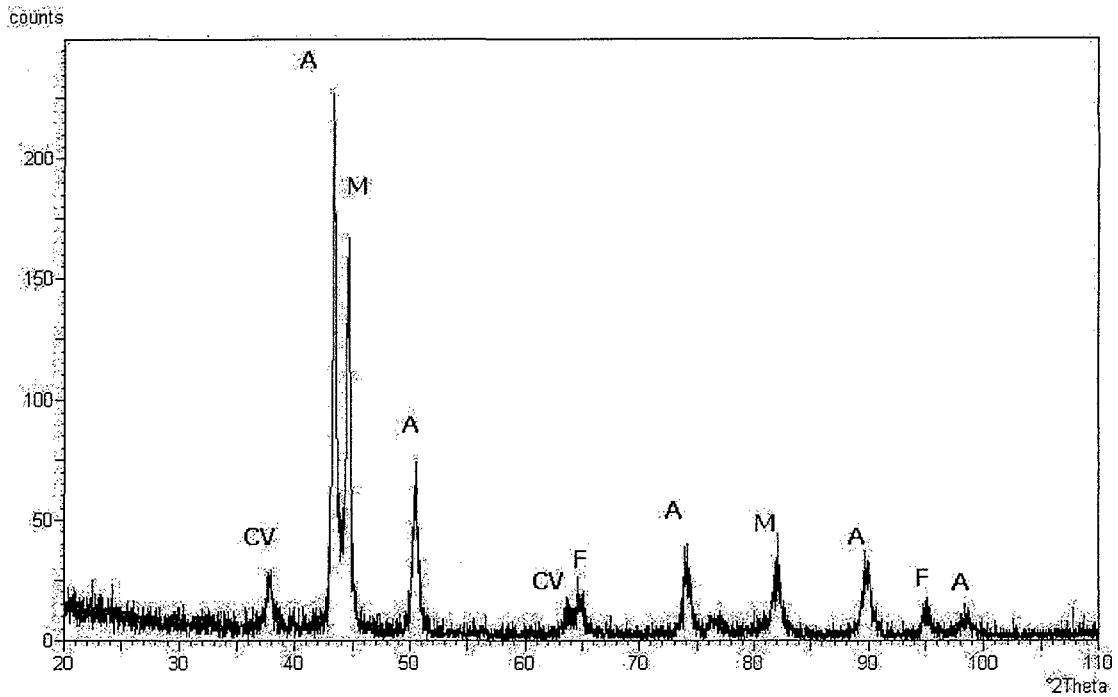


Figura 4.3. Difractograma obtenido para el polvo de acero T15.

Para la caracterización morfológica de los polvos se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) Philips XL30. Las figuras 4.4 y 4.5 muestran imágenes del polvo de acero T15 y M2 respectivamente, ambos con morfología esférica característica de la atomización por gas.

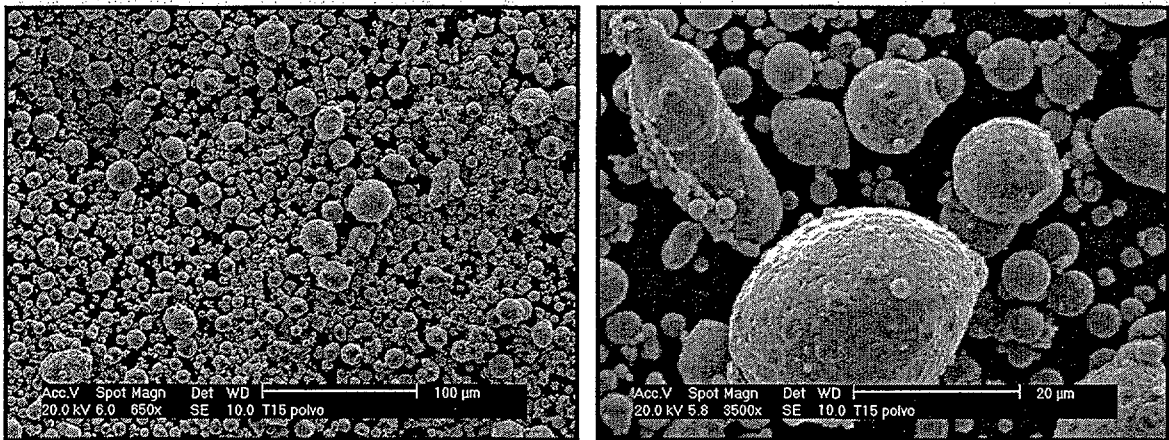


Figura 4.4. Morfología del polvo de acero T15.

La densidad se determinó con ayuda de un picnómetro de helio Accu Pyc 1330, Micromeritics, obteniéndose un valor de $8,10 \text{ g/cm}^3$ para el M2 y $8,27 \text{ g/cm}^3$ para el T15. El área superficial de cada uno de los aceros, dato proporcionado por el fabricante, es de $0,8343 \text{ m}^2/\text{g}$ para el T15 y $0,6619 \text{ m}^2/\text{g}$ para el M2.

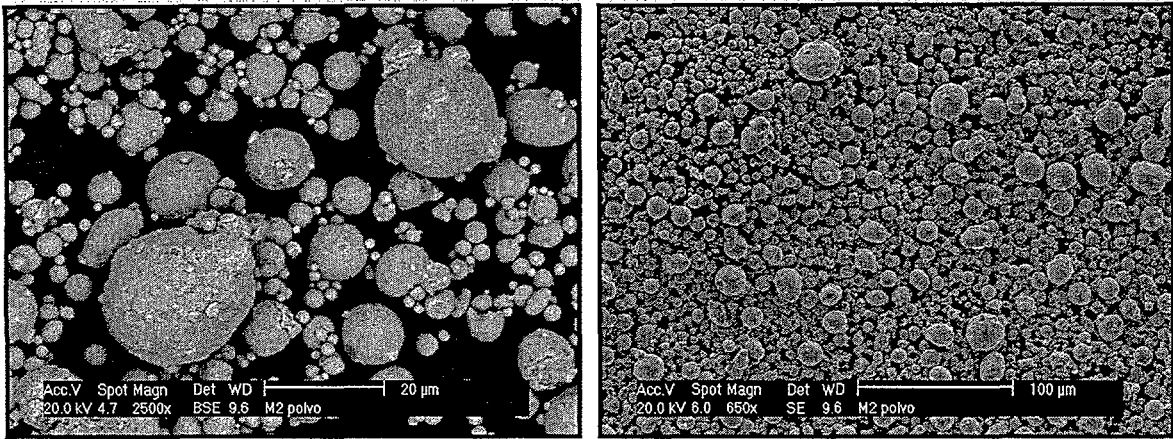


Figura 4.5. Morfología del polvo de acero M2.

La morfología del polvo fue también observada en el microscopio electrónico una vez embutido, pulido y atacado. El resultado para ambos polvos se muestra en la figura 4.6 donde se puede apreciar una estructura dendrítica.

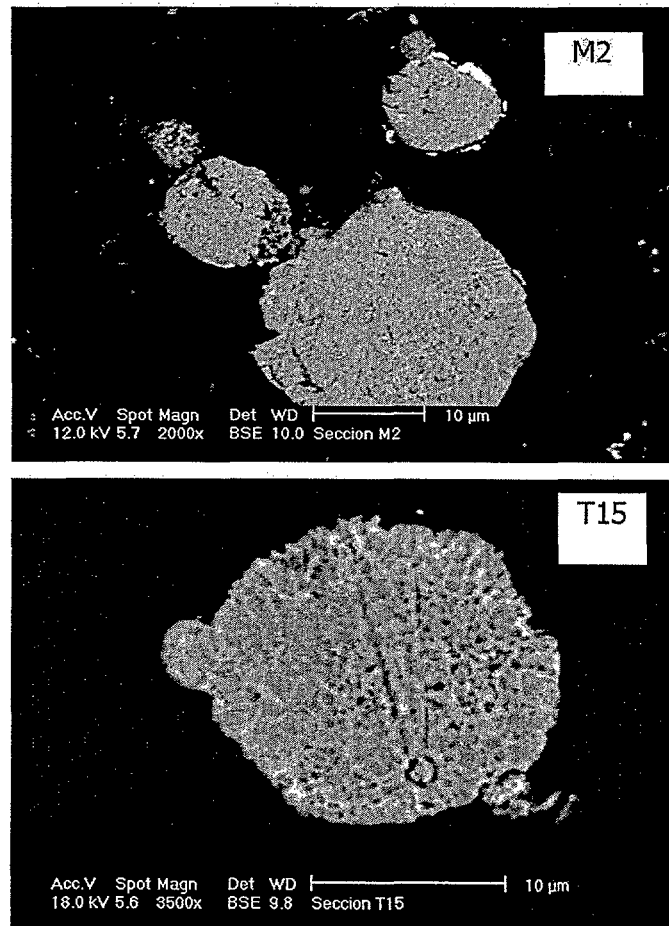


Figura 4.6. Morfología de los polvos de acero rápido M2 y T15 pulidos y atacados.

4.1.2. Materiales orgánicos.

La caracterización de los compuestos orgánicos, tanto en el caso del almidón como en el del aglutinante (goma de xantano), se llevó a cabo de forma análoga a la del polvo metálico, analizándose su morfología a través del microscopio electrónico.

4.1.2.1. Almidón.

Se utilizó un almidón de patata químicamente modificado, Microlys 54 (Lyckeby Stärkelsen AB, Suecia). El compuesto orgánico es un fosfato de dialmidón hidroxipropilado. Los grupos hidroxipropilo son hidrofílicos por naturaleza y al ser introducidos en el grano de almidón debilitan la estructura interna de los enlaces que mantienen a los granos unidos. Esta reducción en la fuerza de unión se refleja en la temperatura de gelificación, cuanto mayor sea la sustitución hidroxipropílica menor será dicha temperatura. Aún así, aunque el almidón haya gelificado a bajas temperaturas, si se calienta la mezcla, ésta volverá a su viscosidad original ³.

Según las especificaciones del fabricante, el almidón posee una densidad de $1,43 \text{ g/cm}^3$, buena resistencia a la cizalladura, y bajo pH ⁴.

La figura 4.7 muestra la distribución de partícula para el almidón, indicando una media de 25-30 μm . Este tipo de almidones, modificados químicamente, tienen un tamaño de partícula menor que los nativos, que es de alrededor de 55 μm , lo que favorece el proceso de absorción de agua ⁵.

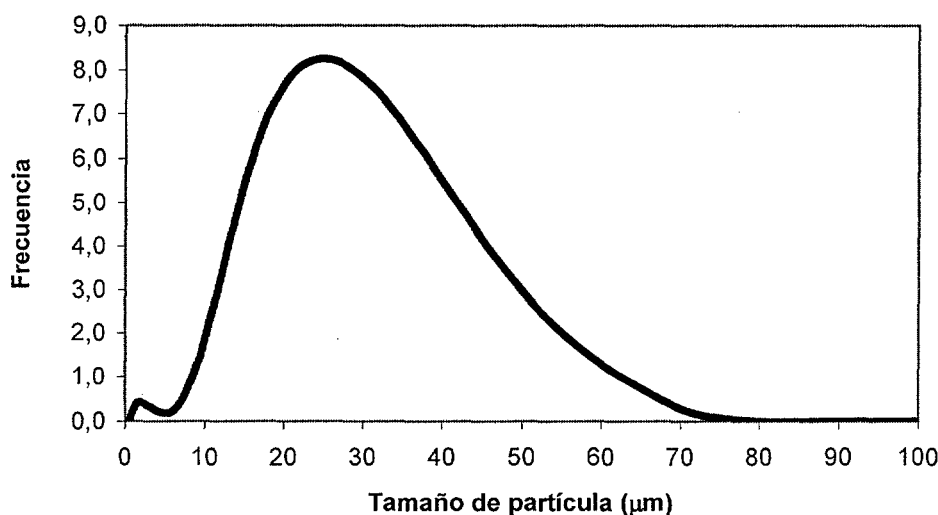


Figura 4.7. Distribución del tamaño de partículas para el almidón Microlys 54.

La figura 4.8 presenta el aspecto morfológico de los polvos observados al microscopio electrónico. Nótese la diferencia en tamaño y forma cuando se compara con los polvos metálicos (ver figuras 4.3 y 4.4).

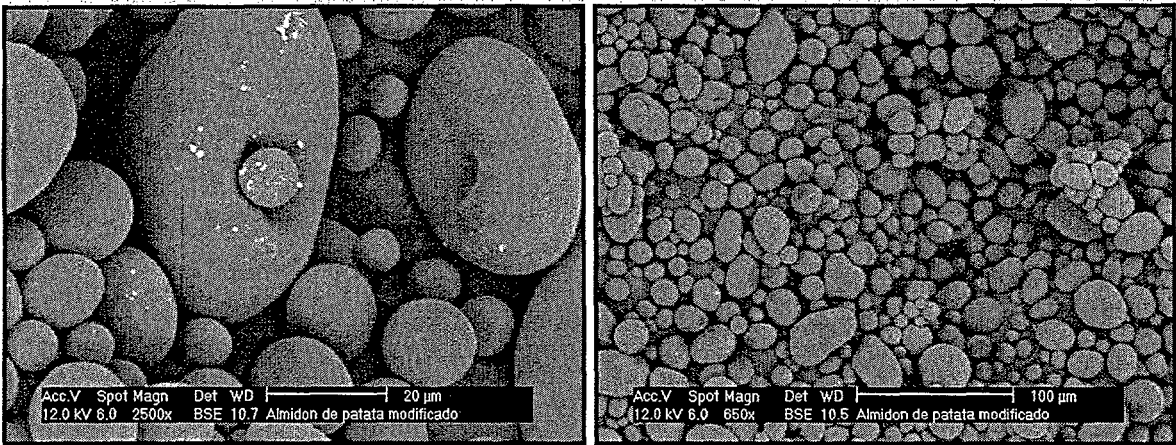


Figura 4. 8. Morfología del polvo de almidón Microlys 54.

4.1.2.2. Aglutinante.

El aglutinante utilizado fue una goma de xantano, Rhodopol (Rhône Poulence, Francia). Se trata de un heteropolisacárido soluble en agua e insoluble en la mayoría de los disolventes orgánicos más comunes. El producto no funde, se descompone por encima de 145°C ⁶.

La figura 4.9 muestra la distribución y aspecto morfológico del polvo de aglutinante. Su tamaño de partícula es menor que el del almidón y su forma mucho más angulosa. Además, se observa como la superficie de las partículas se presenta en capas frente a la suavidad esférica de las partículas de almidón (ver figura 4.8).

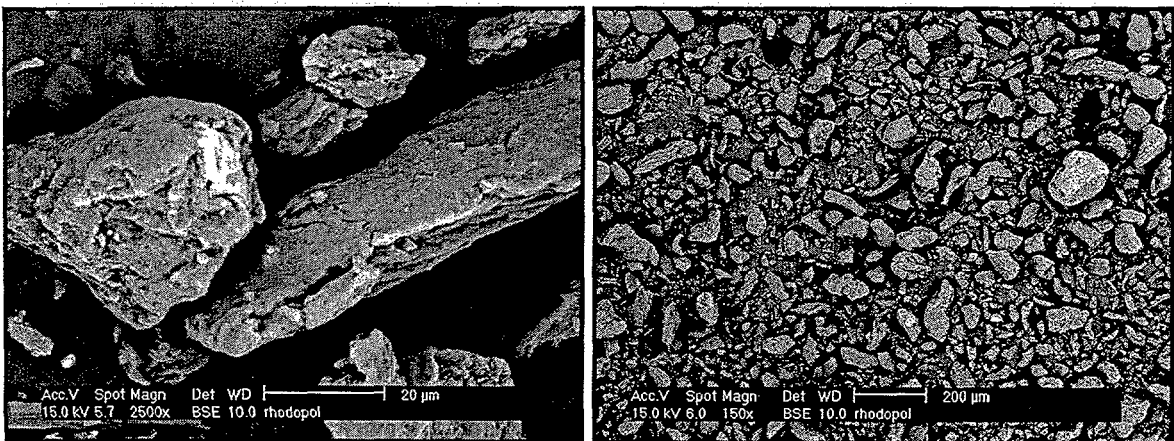


Figura 4.9. Morfología del polvo aglutinante, la goma de xantano.

Al intentar llevar a cabo el análisis del tamaño de partícula del aglutinante, no fue posible obtener un resultado coherente ya que el analizador utiliza agua como base para sus ensayos y la goma de xantano se emplea fundamentalmente en sistemas acuosos.

4.1.2.3. Dispersante.

El dispersante empleado fue un ácido poliacrílico, Dispex A40 (Ciba Specialty Chemicals Inc, EE.UU). Se trata de una disolución de una sal amónica de un polímero acrílico en agua. Su pH se encuentra alrededor de 8, es líquido y posee un 40% en peso de sólidos. Su viscosidad a temperatura ambiente es de 400 mPa.s y una densidad de, aproximadamente 1 g/cm³.

Este tipo de compuestos libera amonía durante el proceso de secado de la película que recubre las partículas y por ello tiene muy poco impacto químico en la solución acuosa ⁷.

4.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

En este apartado se va a describir el procedimiento general llevado a cabo durante el desarrollo de la tesis así como los ensayos, con sus normas correspondientes, que se han utilizado. Sin embargo esta descripción será realizada de forma somera ya que cada apartado de resultados incluirá, en detalle, las técnicas y procesos con los que se ha trabajado.

4.2.1. Diagrama de flujo del proceso.

El diagrama de la figura 4.10 muestra el esquema de trabajo propuesto en esta tesis para procesar aceros rápidos por medio de la consolidación con almidón.

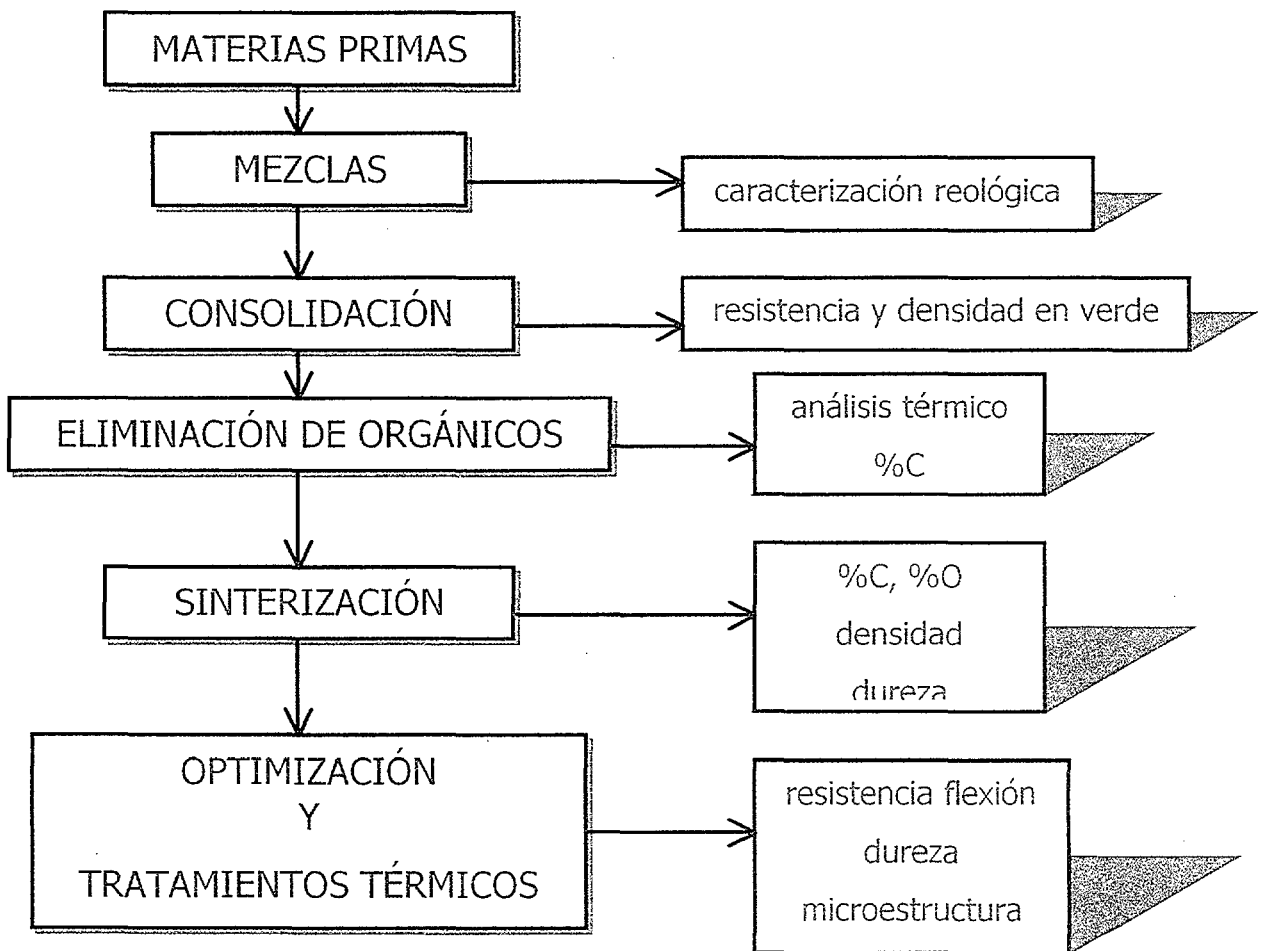


Figura 4.10. Esquema de trabajo.

A continuación se resumen cada una de las etapas llevadas a cabo durante el desarrollo experimental de esta tesis doctoral. La descripción en detalle, como ya se dijo, vendrá dada en cada uno de los capítulos que forman el conjunto de los resultados y su análisis.

1. Estudio reológico.

Se estudió el comportamiento de las mezclas con diferentes cantidades de productos orgánicos. Para ello se evaluaron los parámetros de viscosidad y módulo de almacenamiento (G') y los resultados se muestran en el capítulo 5.

2. Estudio térmico.

Se llevaron a cabo análisis para determinar la temperatura de eliminación de los compuestos orgánicos y poder realizar un diseño de posibles ciclos de sinterización. Estos ensayos fueron del tipo DTA (análisis térmico diferencial) y TGA (análisis termogravimétrico).

3. Estudio de las propiedades mecánicas en verde.

Se utilizaron ensayos de resistencia a flexión en tres puntos y se midió la densidad con el fin de determinar la eficacia de la consolidación. El capítulo 6 ilustra los resultados obtenidos.

4. Estudio de la eliminación de los compuestos orgánicos.

Tras los resultados obtenidos con el análisis térmico se llevaron a cabo diversos ensayos, variando temperaturas y atmósferas de eliminación.

-Dos temperaturas: 450 y 600°C.

-Dos tiempos: 30 y 180 minutos.

-Tres atmósferas de eliminación: N_2-5H_2 , Argón e Hidrógeno.

El capítulo 7 engloba el estudio térmico y la eliminación en horno por entender que se trata de resultados complementarios.

5. Estudio de la sinterización.

Como ayuda para el diseño del ciclo de sinterización y con el fin de obtener una temperatura de trabajo sobre la que comenzar el estudio, se utilizó un programa de cálculo de diagramas de fase, Thermocalc® Software (Suecia). Así se llevaron a cabo diferentes ciclos variando temperatura, tiempo y atmósfera. Los resultados se muestran en el capítulo 8.

6. Evaluación del contenido en carbono, nitrógeno y oxígeno.

La evaluación del contenido en estos elementos tras la consolidación, después del "debinding", y tras la sinterización es necesaria para determinar cómo influyen en el resultado final del proceso y las propiedades mecánicas finales de las piezas. Los capítulos 7 y 8 ilustran dichos valores.

7. Evaluación de las propiedades mecánicas finales.

Dureza, desgaste, densidad, resistencia a flexión y microestructura. Estos resultados aparecen en el capítulo 8.

8. Estudio estadístico de las muestras.

Una vez analizados los valores de cada una de las etapas del proceso se procedió a la comparación de resultados y a la elección de tres composiciones de cada acero como las óptimas.

9. Tratamientos térmicos.

Como complemento final al trabajo realizado en esta tesis se llevó a cabo el tratamiento térmico convencional utilizado para aceros rápidos de las muestras elegidas empleando los ciclos que mejores resultados dieron. Se analizaron los valores de resistencia a flexión, dureza y se observaron las microestructuras obtenidas.

4.3. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- ¹ N. J. E. Adkins, G. P. Yiasemides. *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*. Vol. 7, pp. 201-214. (1992).
- ² H. Meinhardt, J. Cornelius. *Proceedings of the Euro PM 2000 Powder Production*. Vol. 1, pp 11-21. (2000).
- ³ O. B. Wurzburg. *Modified Starches: Properties and Uses*. CRC Press Inc. (1986).
- ⁴ Especificaciones técnicas del producto. Lyckeby Stärkelsen AB (Suecia). Marzo 1993.
- ⁵ P. Romano, O. Lyckfeldt, W. Khraisat. *Proceedings of the Achievements in Mechanical and Materials Engineering 2000*. Vol. 1, pp. 461–464. (2000).
- ⁶ Especificaciones técnicas del producto. Rhône Poulence (Francia). Julio 1999.
- ⁷ Especificaciones técnicas del producto. Ciba Specialty Chemicals Inc (EE. UU) . Enero 1999.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Capítulo 5. Estudio Reológico del Conformado de los Aceros

5.1. INTRODUCCIÓN A LA REOLOGÍA..... 99

5.1.1. Definiciones más importantes.....99

5.1.2. Reología de polímeros que forman geles.102

5.1.3. Comportamiento reológico de las suspensiones.103

5.1.3.1. Influencia de la fracción de sólidos. 103

5.1.3.2. Influencia de la velocidad de cizalladura..... 103

5.1.3.3. Influencia de la temperatura. 104

5.1.3.4. Influencia de las partículas y sus características..... 104

5.1.4. Tipos de reómetros.105

5.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL..... 106

5.2.1. Equipo y ensayos realizados.....106

5.2.2. Mezclas con los materiales evaluados.....106

5.2.2.1. Selección y optimización de los compuestos orgánicos. 106

5.2.2.2. Evaluación de las mezclas polvo-sistema ligante. 108

5.3. EFECTO DE LA CANTIDAD DE DISPERSANTE. 109

5.4. EFECTO DEL TIPO DE AGLUTINANTE. 111

5.5. EFECTO DEL TIPO DE ALMIDÓN..... 113

5.6. CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE LAS MEZCLAS..... 115

5.6.1. Caracterización de la viscosidad en las mezclas con los aceros.116

5.6.1.1. Viscosidad en las mezclas con acero rápido M2..... 116

5.6.1.2. Viscosidad en las mezclas con acero rápido T15. 118

5.6.2. Caracterización del módulo G' en las mezclas con los aceros.....119

5.6.2.1. Módulo de almacenamiento para las mezclas con acero rápido M2. 119

5.6.2.2. Módulo de almacenamiento para las mezclas con acero rápido T15. 121

5.7. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE RESULTADOS..... 122

5.8. CONCLUSIONES PARCIALES 123

5.9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 124

5.1. INTRODUCCIÓN A LA REOLOGÍA.

5.1.1. Definiciones más importantes.

La reología es la ciencia que se encarga de estudiar la deformación y la fluencia de la materia. Una de las magnitudes más significativas dentro del estudio de la fluencia es la viscosidad. Su definición puede venir dada tanto de forma cualitativa como cuantitativa. Desde el punto de vista cualitativo, se trata de la resistencia que el material presenta a deformarse cuando se incrementa la velocidad de deformación. Cuantitativamente se mide como la fuerza de deformación dividida por la velocidad de cizalladura, tal y como se expresa en la ecuación 1 ¹.

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad \{1\}$$

donde τ es fuerza de deformación (Pa)

η es la viscosidad (Pa.s)

$\dot{\gamma}$ es la velocidad de cizalladura (s^{-1})

Las sustancias se pueden dividir según su comportamiento reológico en dos grandes grupos, los fluidos newtonianos y los no newtonianos (figura 5.1) ².

1. Los **fluidos newtonianos** presentan un comportamiento mecánico que depende únicamente de la temperatura y de la presión. Su viscosidad es independiente de la fuerza de deformación o del historial de deformaciones, es decir del tiempo de aplicación de la fuerza. La viscosidad generalmente disminuye con la temperatura ya que aumenta la energía cinética de las moléculas del fluido y se debilita su atracción intermolecular lo que facilita su separación frente a la fuerza de deformación. En cambio la viscosidad aumenta de forma exponencial con la presión puesto que se dificulta la separación entre las partículas del fluido. No obstante, en presiones cercanas a la atmosférica las variaciones de la viscosidad son pequeñas por lo que se obvian.
2. Los **fluidos no newtonianos** son aquellos que no exhiben el comportamiento ideal newtoniano, es decir, la mayoría de los fluidos existentes.

Dentro del caso de los fluidos no newtonianos existen dos tipos de desviaciones, los fluidos pseudoplásticos y los dilatantes (figura 5.1). Los primeros presentan una disminución de la viscosidad cuando la velocidad de cizalladura va incrementándose. Los segundos en cambio, mucho menos numerosos, sufren un aumento ².

Muchos fluidos muestran una disminución drástica de la viscosidad cuando las velocidades de cizalladura aumentan desde valores bajos a muy altos. Técnicamente esto significa que para una fuerza o presión dada se puede hacer fluir mayor cantidad de producto o reducir la energía necesaria para mantener una velocidad de flujo dada. Tipos de sustancias como emulsiones, suspensiones o dispersiones de gran importancia técnica y comercial pertenecen al grupo de los fluidos pseudoplásticos. En otras palabras, cuanto más rápido:

- se bombean productos farmacéuticos a través de capilares o boquillas,
- se rocían pinturas a través de un spray,
- se obtienen pastas de dientes o cremas faciales de tubos o botellas,
- o fluyen mezclas de polímeros fundidos a través de las boquillas de inyección,

mayor es la disminución en la viscosidad de dichos fluidos ³.

Muchos productos líquidos que parecen homogéneos están en realidad compuestos por diversos ingredientes: partículas de forma irregular, gotas de un líquido dispersas en otro o soluciones poliméricas constituidas por cadenas moleculares que forman anillos o marañas. Todos estos materiales mantienen su orden interno irregular lo que supone una resistencia considerable a fluir, es decir una viscosidad alta. Aumentando la velocidad de cizalladura se modifican las orientaciones de las diferentes partículas que forman las suspensiones mejorándose su alineamiento y disminuyendo su resistencia a fluir. A este efecto también se le denomina "shear thinning". Para la mayor parte de los fluidos es reversible, las cadenas moleculares volverán a su estado natural de no orientación debido al movimiento browniano ³.

En muchas ocasiones, la medida de la viscosidad en un fluido no newtoniano no sólo depende de la fuerza de deformación sino que además experimenta variaciones durante el tiempo del ensayo o sollicitación. Este efecto es consecuencia de una reorganización microestructural del fluido y puede ser o no reversible ².

Según la definición aceptada, el descenso gradual de la viscosidad bajo una fuerza aplicada, seguido de la recuperación paulatina de la estructura cuando el esfuerzo desaparece se denomina tixotropía. El efecto opuesto se denomina reopexia.

La tixotropía se suele dar en líquidos que presentan pseudoplasticidad. En los fluidos tixotrópicos se habla de dos estados, sol y gel. El estado gel corresponde al fluido constituido por una red tridimensional que presenta una cierta resistencia a la deformación. Conforme se deforma el fluido, la estructura se rompe, aumentando su fluidez. Llega un momento en el cual la red tridimensional se ha deshecho completamente alcanzándose con ello el estado sol. El reposo permite la reconstrucción paulatina de la estructura del material y la recuperación parcial o total del estado inicial. Para determinar dicha recuperación se realiza un ensayo de viscosidad continuo, que resulta en dos curvas denominadas "curva de subida" cuando las velocidades de cizalladura aumentan y "curva de bajada" cuando decrecen. Si ambas se superponen la recuperación habrá sido completa. La recuperación en el ensayo mostrado en la figura 5.1 es sólo parcial ².

Para fluidos pseudoplásticos, la disminución de la viscosidad bajo la influencia de una fuerza que aumenta depende fundamentalmente de la orientación partícula/molécula o de su alineamiento en la dirección del flujo, que supera el efecto aleatorio del movimiento browniano de dichas moléculas³.

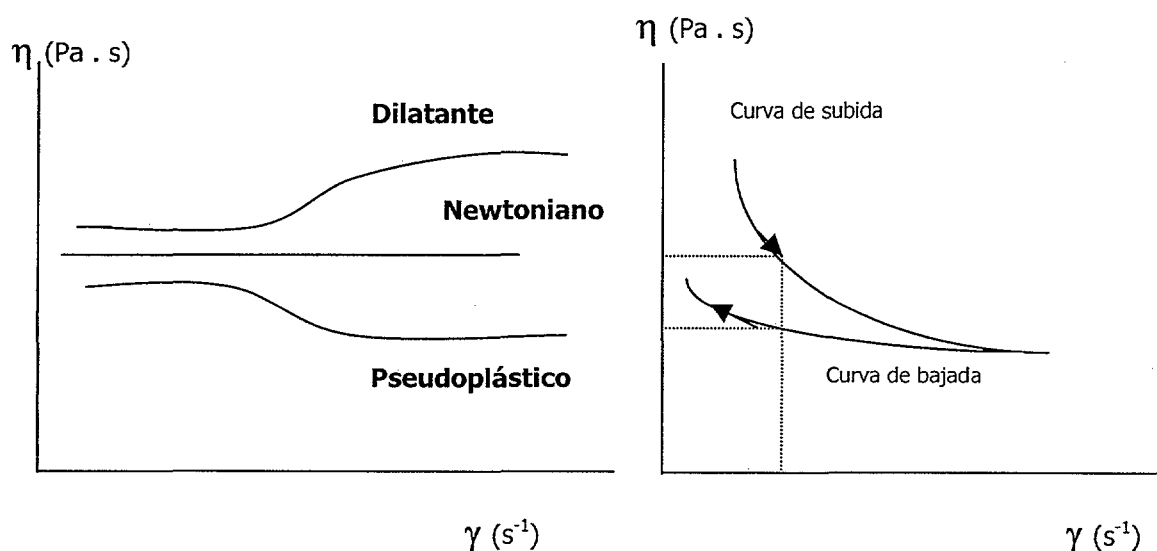


Figura 5.1. Tipos de flujo más comunes (izquierda) ² y fenómeno de tixotropía (derecha) ³.

5.1.2. Reología de polímeros que forman geles.

Un gel es, en general, una solución en la que las cadenas están unidas de una manera más permanente que formando las típicas marañas. Las uniones suelen ser químicas del tipo vulcanizado o caucho. Un gel se puede formar en solución mediante dos mecanismos, por contacto entre el sólido de cadenas entrecruzadas con un disolvente adecuado que es absorbido por el sólido en el proceso de gelificación o por el entrecruzado de moléculas que ya se encuentran en la disolución. Muchos productos naturales, como la gelatina, forman geles de este último tipo ¹.

Esta tesis doctoral se basa en la capacidad de gelificación de uno de los componentes orgánicos utilizados, el almidón, que puede formar este tipo de estructura a partir de la absorción de agua. Por ello es necesario realizar un estudio de la problemática que conlleva el empleo de estas sustancias. Para caracterizar el comportamiento durante la gelificación es importante medir el módulo de almacenamiento G' o rigidez dinámica, que se define como:

$$G' = \sigma_0 / \gamma_0 \cos \delta \quad \{2\}$$

donde σ_0 es la fuerza inicial a la que la muestra se ve sujeta

γ_0 la tensión de respuesta

$\cos \delta$ representa el ángulo de fase entre la fuerza y la tensión de respuesta.

Para comprender lo que representa el módulo de almacenamiento es necesario definirlo como la componente elástica del módulo complejo. Esta magnitud es por tanto, la respuesta global del material al serle aplicada una fuerza. Así, parte de esa energía se "guardará" en el material (módulo de almacenamiento) y otra parte se invertirá en crear un flujo viscoso (módulo de pérdidas). Matemáticamente se representa como:

$$G^* = G' + iG'' \quad \{3\}$$

donde G^* es el módulo complejo

G' es el módulo de almacenamiento

G'' es el módulo de pérdidas ¹.

En esta tesis el módulo de almacenamiento es la magnitud a tener en cuenta ya que da una idea de cómo se ha producido la gelificación; cuanto mayor sea el valor, más efectiva habrá sido ésta.

5.1.3. Comportamiento reológico de las suspensiones.

Durante la realización de esta tesis se ha observado que, obviamente, la viscosidad aumenta durante la mezcla del polvo y los compuestos orgánicos. Así, la reología de las mezclas se ve afectada pues por el efecto de la carga de sólidos, la velocidad de cizalladura empleada, la temperatura y las características de las partículas, tanto su tamaño como su forma ⁴.

5.1.3.1. Influencia de la fracción de sólidos.

El comportamiento tixotrópico aumenta con el cubo de la fracción de sólidos y con el inverso del cuadrado del tamaño de partícula. De acuerdo con esto, es necesario recurrir al concepto de líquido inmovilizado (ver figura 2.12) para explicar la reología de este tipo de suspensiones. Este líquido se requiere para rellenar los espacios entre las partículas y no participa en el flujo básico. El líquido móvil es libre y reduce en gran medida la viscosidad del sistema. Según la carga de sólidos se va acercando al límite máximo, todo el líquido se vuelve inmovilizado y la viscosidad aumenta drásticamente. Para iniciar el flujo de nuevo debe ocurrir una dilatación que elimine las interacciones partícula-partícula, es decir un ligero exceso de líquido más allá de la cantidad de inmovilizado. Esto significa que la viscosidad de la suspensión depende de la cantidad de líquido móvil y no del total de líquido. En general, la viscosidad se aproxima a infinito cuando la fracción de sólidos alcanza su valor máximo. Por ello es necesario utilizar valores menores que éste para asegurar un mezclado correcto de todos los componentes.

5.1.3.2. Influencia de la velocidad de cizalladura.

Incluso si el ligante posee un comportamiento newtoniano (viscosidad independiente de la velocidad de cizalladura), es muy probable que la mezcla de polvos sea muy sensible a la velocidad de cizalladura. Además del efecto que la forma de las partículas puede tener en la variación de la viscosidad con la velocidad, el ligante juega también un papel destacado. Los agentes que modifican la actividad superficial disminuyen la viscosidad de la mezcla pero no alteran la forma básica de las curvas viscosidad vs velocidad de cizalladura. Igualmente, según aumenta el tamaño de partícula la viscosidad se ve reducida para una cantidad de sólidos fija.

Si se quiere proponer un modelo general que describa la fluencia de una mezcla en inyección de polvos se debe incluir, en la ecuación de viscosidad relativa, su dependencia con la velocidad de cizalladura. Aún así y debido a su complejidad se necesita una caracterización reológica completa que permitirá entender el comportamiento de una mezcla durante su procesado.

5.1.3.3. Influencia de la temperatura.

El efecto de la temperatura en la viscosidad es importante tanto durante el mezclado como durante el moldeo. El torque requerido para mezclar es menor a altas temperaturas debido a la disminución de la viscosidad. Desde un punto de vista práctico se debería utilizar una temperatura de moldeo mayor si se quieren obtener mayores cantidades de sólidos en la mezcla, pero ese aumento de la temperatura también conllevaría un retraso en el proceso de enfriamiento que aumentaría el tiempo del ciclo, requeriría más energía y favorecería la presencia de tensiones residuales en los compactos en verde. Además, en el caso de utilizar un ligante como el almidón, que tiene una temperatura de gelificación baja, el proceso de consolidación podría comenzar durante el mezclado, lo cual no es deseable.

5.1.3.4. Influencia de las partículas y sus características.

Cuanto más pequeñas son las partículas, mayor es el área superficial y la interacción entre ellas. De acuerdo con esto, la viscosidad de una mezcla polvo-ligante es inversamente proporcional al tamaño de partícula.

Para conseguir la mayor densidad de empaquetado posible, las mezclas deben contener partículas de diferentes tamaños, que favorecen el empaquetado y además requieren menos ligante para alcanzar la viscosidad adecuada de relleno del molde. En general, la densidad de empaquetado de un sistema depende del ratio del tamaño de partícula y la composición de la mezcla. Así la viscosidad de la mezcla se estudia en términos de cambio en la densidad de empaquetado, cuanto mayor sea dicha densidad, menor será la viscosidad relativa. Para maximizar el contenido en sólidos se requiere una distribución de partículas amplia, que además minimiza la segregación.

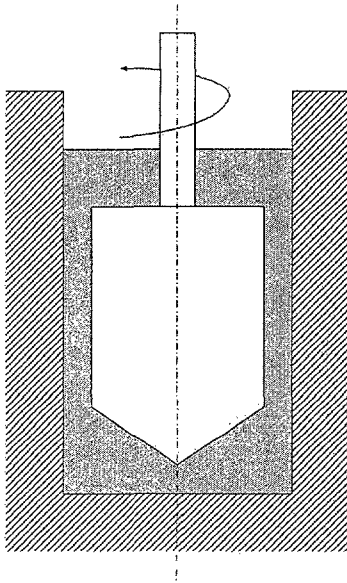
Si la forma de las partículas no es esférica se disminuye el empaquetado y se aumenta la fricción entre ellas, lo que va en detrimento de la viscosidad de la mezcla. Hay que tener en cuenta tanto la rugosidad en la superficie como la forma de las partículas propiamente dicha. La rugosidad es relativa a la textura y tiene gran efecto en el mojado y la distribución del ligante, pero no demasiado en la viscosidad y el empaquetado de las partículas de la mezcla. En cambio la forma de las partículas tiene un efecto mucho mayor, sobre todo en el caso de formas irregulares.

Es interesante además tener en cuenta los aglomerados que se puedan formar, ya que afectarán tanto a la viscosidad como al valor de empaquetado máximo. Para ello es aconsejable adicionar pequeñas cantidades de compuestos orgánicos que modifiquen la actividad superficial de las partículas y eviten la formación de aglomerados. Un ejemplo de ellos son los dispersantes ⁴.

5.1.4. Tipos de reómetros.

Existen dos alternativas básicas, el reómetro de esfuerzo controlado ("control stress", CS) y el de velocidad controlada ("control rate", CR).

1. **Reómetro de esfuerzo controlado.** Los sistemas de medida pueden ser de cilindros coaxiales, cono-plato, o platos paralelos. La figura 5.2 muestra un sistema de medida de cilindros coaxiales.



En el caso de cilindros coaxiales, que es el que se ha utilizado para esta tesis, el cilindro exterior es estacionario, una especie de camisa que permite un fácil control de la temperatura ya que suele estar conectado a un baño de recirculación. El cilindro interior o también llamado rotor se conduce gracias a un motor especial para el que se definen unos valores del "torque". Los sistemas de medición están designados para que los datos del torque puedan ser matemáticamente transformados en fuerza de deformación y la velocidad del rotor en velocidad de cizalladura. Estos sistemas pueden ser modificados de forma que el cilindro exterior se convierta en un plato estacionario y el interior en un

Figura 5.2. Esquema de un cilindro cono o un plato paralelo. coaxial sistema ISO/DIN ³.

2. **Reómetro de velocidad controlada.** El cilindro interior se ve conducido por un motor igual que en el caso anterior pero esta vez la velocidad es controlada, manteniéndose constante o programada. Este tipo de reómetros son versátiles para la caracterización de fluidos de media o muy alta viscosidad pero dan problemas cuando la viscosidad es muy baja y la velocidad de cizalladura muy alta ya que aparecen turbulencias en el flujo laminar falseándose con ello la medida.

La diferencia fundamental entre estos dos tipos de reómetros estriba en la mayor sensibilidad que poseen los reómetros CS capaces de diferenciar entre dos muestras de muy similares características a muy bajos valores de cizalla. Los reómetros CS están especialmente diseñados para determinar las propiedades viscoelásticas de fluidos y sólidos que sometidos a pequeñas fuerzas u oscilaciones en ensayos dinámicos sólo sufren deformación elástica, no fluyen³.

5.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

5.2.1. Equipo y ensayos realizados.

En el transcurso de esta tesis doctoral se llevaron a cabo dos tipos de ensayos diferentes para evaluar tanto la viscosidad con la velocidad de cizalladura como el módulo de almacenamiento de las muestras. Dichos experimentos fueron realizados utilizando un reómetro CS (StressTech ReoLogical Instruments AB, Suecia) con un cilindro concéntrico de 25 mm de diámetro, 1 mm de espacio entre los cilindros ("gap") y capacidad para 25 cm³ de muestra.

Los ensayos de viscosidad a temperatura ambiente se realizaron manteniendo constante la fuerza aplicada y midiendo la viscosidad de equilibrio con cada velocidad de cizalladura alcanzada. Este experimento proporciona información acerca del comportamiento de las mezclas cuando son sometidas a esfuerzos cada vez mayores, esto es, en el caso de que fueran inyectadas. El rango de velocidades de cizalladura está entre 1 y 700 s⁻¹. Para conseguir el mismo historial reológico en todas las suspensiones se aplicó inicialmente una fuerza a 400 s⁻¹ durante un minuto seguido de un minuto de reposo antes de comenzar las medidas propiamente dichas.

Para caracterizar el proceso de consolidación, el polvo de acero mezclado con los polímeros en disolución acuosa fue sometido a ensayos de viscoelasticidad con cizalla oscilatoria, una frecuencia constante de 1 Hz y un esfuerzo de 10⁻³ Pa. Mientras tanto, la temperatura era aumentada a razón de 3°C/minuto desde 25 hasta 70°C, manteniendo 5 minutos las condiciones a 70°C. Con este ensayo se evaluó el módulo de almacenamiento para los distintos materiales estudiados, su valor numérico, y su variación frente a la temperatura y el tiempo.

5.2.2. Mezclas con los materiales evaluados.

5.2.2.1. Selección y optimización de los compuestos orgánicos.

Antes de caracterizar reológicamente las mezclas polímero-polvo fue necesario realizar diversos ensayos de cara a obtener el sistema de compuestos orgánicos más adecuado. Para ello se llevaron a cabo experimentos previos en función del tipo de compuesto orgánico:

- a. **Elección de la cantidad de dispersante.** La función del dispersante es la de evitar aglomeraciones de las partículas, proporcionando la combinación adecuada de repulsión electrostática. Es tanto más necesario cuanto menor es el tamaño de partícula. El dispersante elegido, Dispex A40 (Ciba Specialty Chemicals Inc, EE.UU) es un ácido poliacrílico muy común en el moldeo por inyección de partículas cerámicas muy finas. Dado que en general todos los dispersantes son ácidos poliacrílicos con características físico-químicas similares no se consideró necesario probar con otro tipo. Además este compuesto en concreto ya fue utilizado con éxito en el conformado de aceros rápidos ⁵.

El ensayo utilizado para determinar la cantidad adecuada de producto que debe ser utilizada en la mezcla se denomina "de viscosidad mínima" ⁶. Consiste en adicionar cada vez mayores cantidades de dispersante a la muestra con el fin de obtener un valor mínimo de viscosidad. Esto suele corresponder, "grosso modo", al punto en el que toda la superficie del polvo es rodeada por una sola capa de dispersante. La cantidad exacta de dispersante que proporciona la mínima viscosidad depende de muchas variables, como la densidad del polvo, la superficie específica, o el tamaño de las moléculas de dispersante.

Para llevar a cabo este ensayo se procedió a medir la viscosidad de la mezcla del polvo metálico (para ambos aceros) con un 58% vol. de sólidos y la fase acuosa, sin almidón, aumentando paulatinamente la cantidad de dispersante adicionada.

- b. **Elección del tipo de aglutinante.** La función del aglutinante es la de espesar la fase acuosa para evitar la deposición del polvo pero debe adicionarse en pequeñas cantidades ya que de otro modo podría dificultar que el almidón absorbiera agua. Se emplearon dos compuestos muy utilizados en la industria por la buena viscosidad que le confieren a la mezcla así como por su degradación, fácil y ecológica, una goma de xantano, Rhodopol (Rhône Poulence, Francia) y un éter de celulosa, Methocel A4M (Dow Deutschland Inc., Alemania). Se evaluó tanto la viscosidad como el grado de oxidación de las muestras conformadas utilizando ambos compuestos ⁷.

Estos ensayos fueron llevados a cabo empleando como material metálico un polvo de hierro ASC 300 (Höganäs AB, Suecia) en un 45% volumen de sólidos y 0,25% peso de goma de xantano ó 0,75% peso de éter de celulosa además de un 3% peso de almidón.

Los resultados se tuvieron en cuenta en esta tesis ya que el material es acero en ambos casos y el factor más importante en este caso es cuál de los dos compuestos proporciona las mejores características durante el proceso de consolidación.



- c. **Elección del tipo de almidón.** Se optó entre dos almidones, uno de patata químicamente modificado, el Microlys 54 (Lyckeby Stärkelsen AB, Suecia) y otro de maíz S4126 (Sigma Chemicals Company, EE.UU) nativo, es decir sin modificar. Se evaluó la viscosidad de las mezclas a temperatura ambiente, así como su poder de consolidación a partir de la obtención del módulo de almacenamiento con el aumento de la temperatura. Para ello se empleó el acero T15 con un 60% vol. de sólidos y un 3,5% vol. de almidón. El hecho de utilizar uno sólo de los aceros para el ensayo se debe a que, durante el conformado, ambos aceros se comportan de igual forma lo que hace suponer que los resultados son extrapolables para uno u otro material.

5.2.2.2. Evaluación de las mezclas polvo-sistema ligante.

Tras la elección de los compuestos orgánicos más adecuados para el desarrollo del método de trabajo empleado en esta tesis se procedió a la caracterización reológica de todas las mezclas realizadas. Para ello se evaluó la viscosidad y el módulo de almacenamiento de todas ellas. La tabla V.1 muestra un resumen de todas las mezclas sometidas a ensayos.

Tabla V.1. Materiales utilizados

<i>Tipo de Acero</i>	<i>%volumen polvo</i>	<i>%volumen almidón</i>	<i>%peso espesante</i>	<i>%peso dispersante</i>
M2/ T15	50	3,5 – 5	0,2	0,001 T15
	55	1,5 – 3,5 – 5		
	60	1,5 – 3,5		0,003 M2

El cálculo del porcentaje de compuestos orgánicos se llevo a cabo en base al volumen de fase acuosa presente, que se obtiene restando del volumen total el volumen de polvo.

Llegados a este punto es necesario destacar aquí que interesa obtener pendientes pronunciadas en las curvas de viscosidad, lo cual facilita la operación de moldeo y altos valores de G' (módulo de almacenamiento) que garantizan una correcta consolidación de los materiales.

5.3. EFECTO DE LA CANTIDAD DE DISPERSANTE.

La cantidad idónea de dispersante que se debe adicionar a cada material, depende exclusivamente de éste, y no es función de la concentración de polvo presente en la mezcla.

La figura 5.3 muestra el efecto del dispersante en la viscosidad de la muestra. Este ensayo se ha realizado para un 58% de volumen de sólidos, valor máximo de polvo metálico admitido en disolución sin la presencia de dispersante. Los datos pertenecen a uno de los dos aceros utilizados durante esta tesis doctoral pero son totalmente extrapolables a cualquier tipo de polvo metálico o cerámico de similares características físicas.

En la curva se puede apreciar como a velocidades de cizalladura muy bajas no es posible medir la

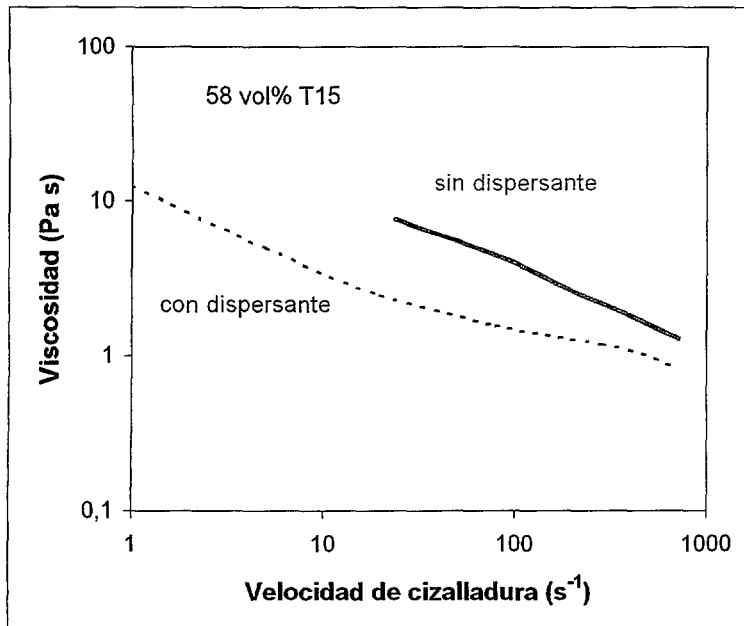


Figura 5.3. Efecto del dispersante en las propiedades de la mezcla.

viscosidad de la mezcla cuando no hay dispersante. En cambio la adición de éste muestra una clara disminución en la viscosidad. Esto es indicativo de la absorción del ácido poliacrílico en la superficie de las partículas de acero rápido mejorando con ello las propiedades de la mezcla. Esto se consigue mediante una estabilización de las fuerzas electrostáticas. Con ello es posible alcanzar mayor concentración de partículas en la mezcla¹⁰.

Las figuras 5.4 y 5.5 muestran el resultado de los ensayos de "viscosidad mínima" llevados a cabo para los aceros rápidos M2 y T15 respectivamente. Se observa que en el caso del M2 el mínimo en la curva se alcanza para una concentración de dispersante del 0,03%, para el T15 esta concentración es del 0,01%. Convendría destacar que la forma de las curvas tiene que ver generalmente con el área específica de las partículas, su forma y el grado de absorción del polímero⁸. Dependiendo de estos factores, cada polvo presentará resultados distintos.

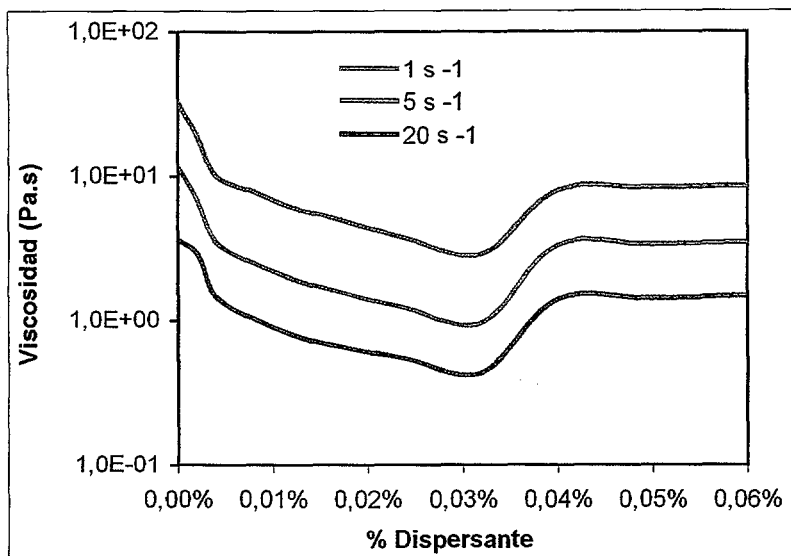


Figura 5.4. Efecto del dispersante en el acero M2 empleando distintas velocidades de cizalladura.

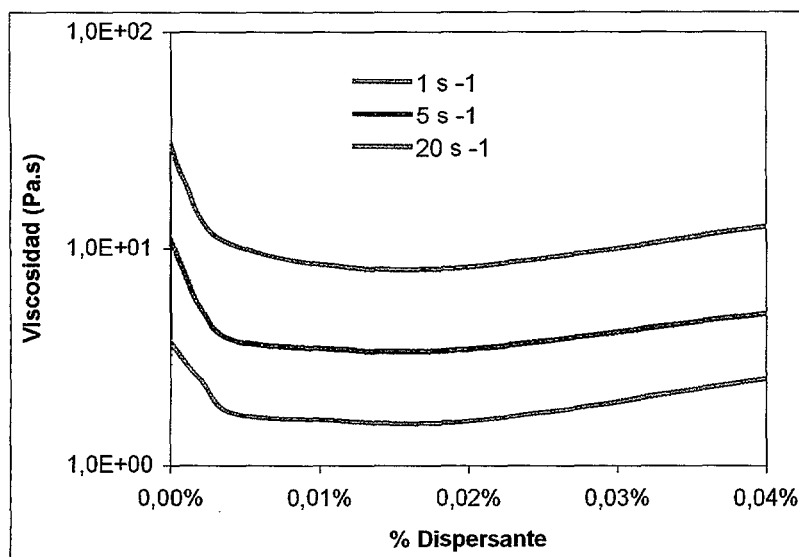


Figura 5.5. Efecto del dispersante en el acero T15 empleando distintas velocidades de cizalladura.

Es necesario comentar aquí que, aunque los valores de viscosidad son diferentes para cada velocidad de cizalladura, la forma de las curvas es la misma y por ello, es posible determinar un valor constante independiente de la velocidad de cizalladura. El incremento en la viscosidad de las curvas una vez alcanzado el mínimo se debe a que pasado ese punto de viscosidad mínima, el dispersante, más que ayudar a la repulsión de las partículas tendrá el efecto contrario, favoreciendo los agregados entre ellas e incrementando por lo tanto la viscosidad.

Para el caso del acero T15, el mínimo de la curva es más difícil de determinar y se ha optado por el valor de 0,01%. Esto es debido a que interesa utilizar una cantidad de producto lo más baja posible dentro del rango de valores mínimos obtenidos ya que la presencia de elementos orgánicos debe ser minimizada al máximo de cara a su eliminación posterior durante el ciclo de "debinding" y sinterización.

5.4. EFECTO DEL TIPO DE AGLUTINANTE.

La necesidad de espesar la fase acuosa surge debido al pequeño tamaño que presentan los polvos tanto en el campo de la pulvimetalurgia como en el de los materiales cerámicos.

La figura 5.6 muestra la viscosidad a temperatura ambiente tanto de las disoluciones almidón-aglutinante (a) como de las mezclas completas, con el polvo metálico (b).

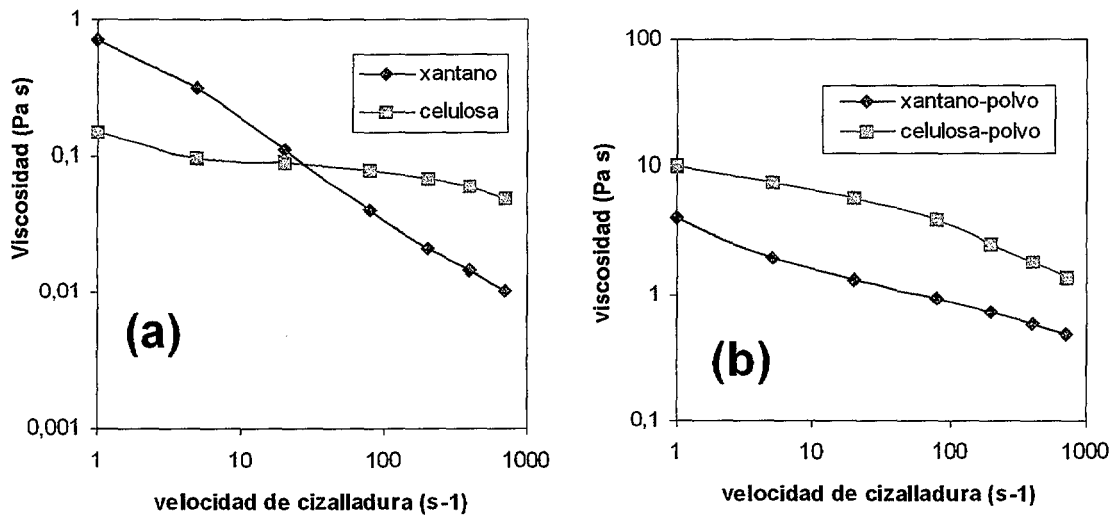


Figura 5.6. Viscosidad a temperatura ambiente de las disoluciones almidón-aglutinante (a) y polvo metálico- aglutinante (b).

El comportamiento de las mezclas (b) es diferente al de las disoluciones almidón-aglutinante (a). Durante todo el rango de velocidades de cizalladura, la celulosa presenta una viscosidad mayor, indicativo de una mayor interacción entre el polvo metálico y el aglutinante que en el caso de la goma de xantano. Dicho factor no es positivo para la posterior eliminación del compuesto. Sin embargo cabe destacar que el comportamiento viscoso de las disoluciones con o sin polvo metálico es diferente en el caso del éter de celulosa. Sin polvo metálico presenta mayor viscosidad que el xantano a bajas velocidades de cizalladura pero termina siendo mayor a altas velocidades. Esto significa que la adición de polvo metálico modifica el comportamiento de la mezcla. La presencia de iones metálicos multivalentes en disolución puede aumentar la viscosidad si la concentración de estos es alta ya que existiría una competición entre los electrolitos y el éter por el agua y por tanto la hidratación de éste sería menor ⁹.

La figura 5.7. muestra el comportamiento de las soluciones acuosas formadas por aglutinante y almidón, sin polvo metálico.

Se ha evaluado la viscosidad en función de la temperatura y el tiempo, manteniendo constante la velocidad de cizalladura (5 s^{-1}) con la idea de determinar la eficiencia de ambos aglutinantes durante el proceso de absorción de agua del almidón.

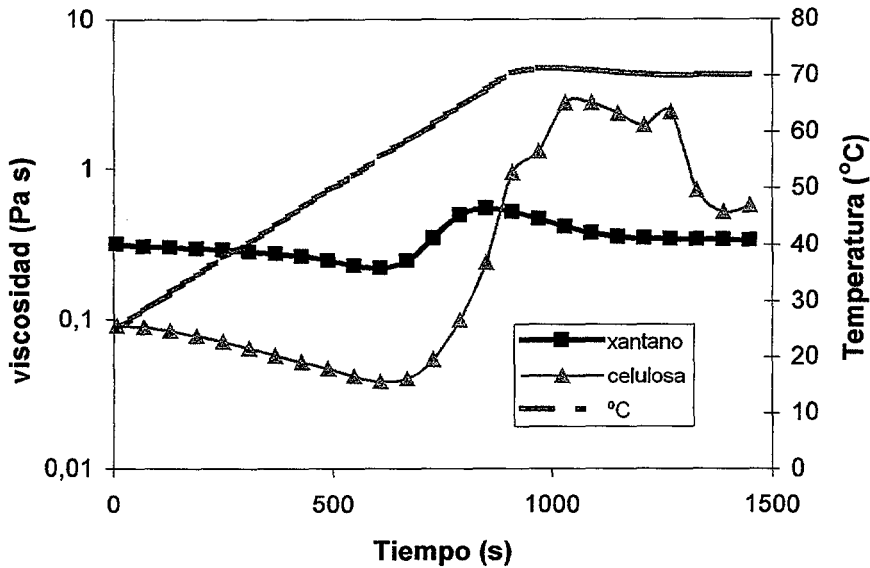


Figura 5.7. Viscosidad frente a temperatura ($3^{\circ}\text{C}/\text{min}$) de las dos disoluciones acuosas de almidón (3% peso) y diferente aglutinante, xantano (0,25% peso) o éter de celulosa (0,75% peso).

En el rango de $50\text{--}60^{\circ}\text{C}$ se observa un incremento de la viscosidad lo cual es sinónimo de la absorción de agua por parte del almidón. Esta variación es mucho más pronunciada para la celulosa que para la goma de xantano lo cual indica que ésta última es más eficaz a la hora de aglutinar la fase acuosa y restringe con ello la absorción de agua por parte del almidón en mayor extensión de lo que lo pueda hacer la celulosa.

De estos datos pues, se podría concluir que el xantano confiere mejores propiedades reológicas a las mezclas completas. Hay que recordar que es preferible una pendiente pronunciada en la curva viscosidad vs velocidad de cizalladura a la hora de mezclar los compuestos y rellenar los moldes. Pero el comportamiento del xantano frente a la consolidación es peor que el del éter ya que restringe en mayor medida la absorción de agua por parte del almidón lo que va en detrimento de la rigidez de las muestras consolidadas. Se trata pues de alcanzar una solución de compromiso.

Los datos proporcionados por la reología son insuficientes para determinar cuál de los dos aglutinantes es el más idóneo. Es necesario llevar a cabo un estudio completo del comportamiento de ambos⁷ en función de su eliminación, grado de oxidación que confieren a las muestras, y homogeneidad en el estado en verde para llegar a la conclusión de que la goma de xantano en conjunto proporciona unas características más favorables en este tipo de proceso.

5.5. EFECTO DEL TIPO DE ALMIDÓN.

Lyckfeldt y col ¹⁰. demostraron que el almidón nativo, es decir sin modificación química, es más sensible a cualquier tratamiento ya sea de tipo físico, químico o térmico que el modificado. Aún así este último presenta una viscosidad mayor debido a que se produce una cierta absorción de agua durante el proceso. Además se espera que la temperatura de gelificación disminuya debido a un proceso de ruptura de granos que se produce durante la modificación. La eterificación y la ruptura de los granos en los almidones de patata mejora la adhesión a las partículas de cerámica o metal¹¹.

La figura 5.8 muestra las curvas de viscosidad para una cantidad de sólidos dada, 60% en volumen de sólidos y 3,5% en volumen de almidón.

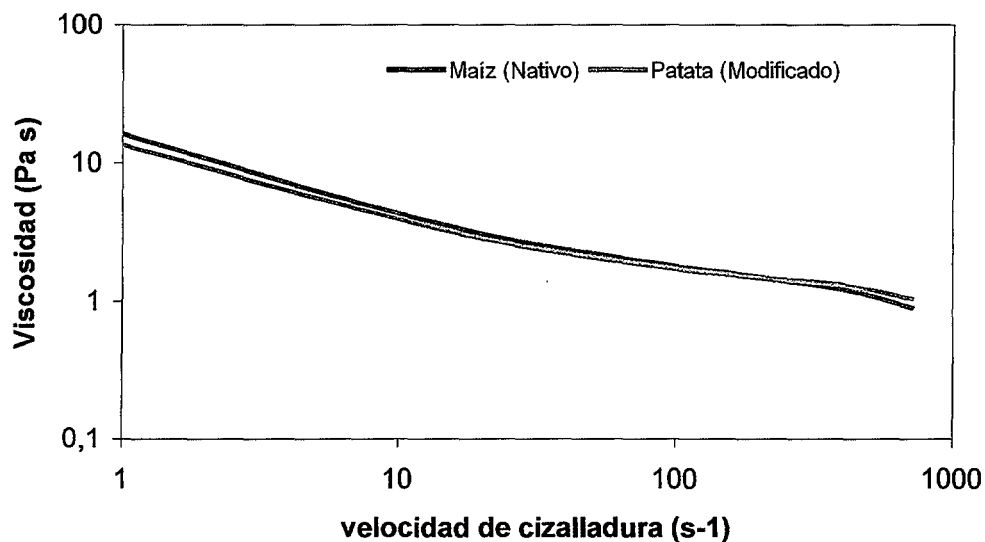


Figura 5.8. Evolución de la viscosidad a temperatura ambiente vs velocidad de cizalladura para los dos tipos de almidón.

Ambos almidones, nativo y modificado, muestran viscosidades muy semejantes y se comportan como un fluido pseudoplástico que disminuye su viscosidad con el aumento de la velocidad de cizalladura. Sin embargo, la gran diferencia en el comportamiento de los dos almidones aparece durante la consolidación. La figura 5.9 muestra el módulo de almacenamiento, G' que varía con la temperatura a medida que se produce la consolidación. Las curvas deben tener una forma de S pronunciada y alcanzar los valores más altos posibles en un tiempo razonable que permita la manipulación de las muestras.

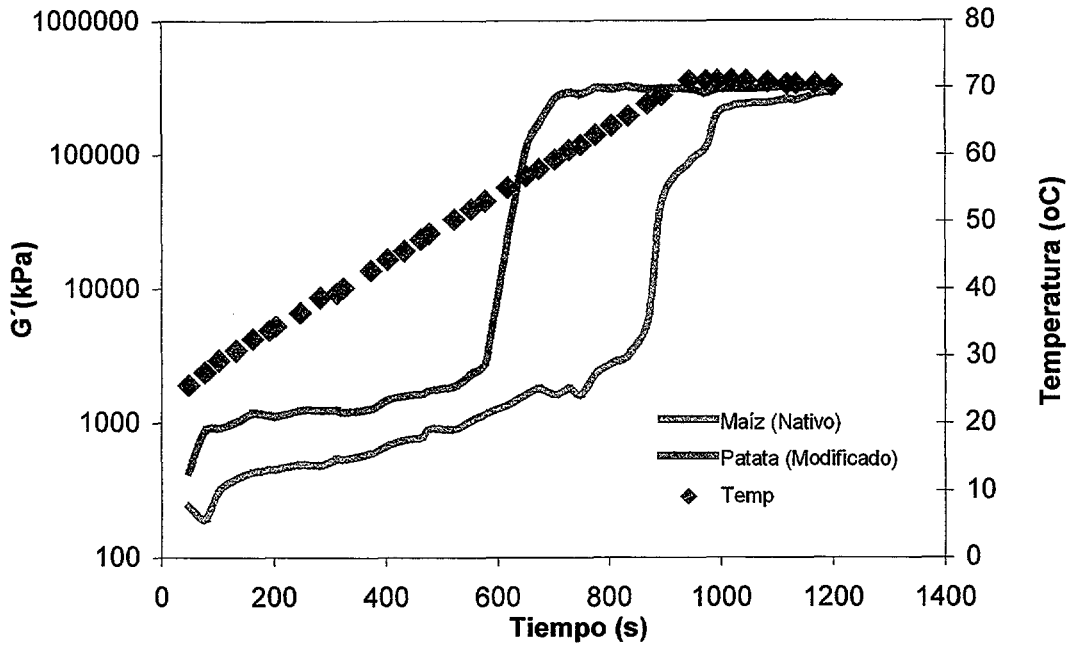


Figura 5.9. Módulo de almacenamiento vs tiempo y temperatura para dos tipos de almidón.

Se puede observar que el almidón de maíz comienza la consolidación a tiempos mucho mayores, 835 segundos frente a los 579 del almidón de patata, y a temperaturas bastante más elevadas, 68°C frente a los 53°C del almidón modificado. Aún así los valores del módulo G' alcanzados son similares, alrededor de $3 \cdot 10^5$ kPa en los dos casos.

El hecho de que la consolidación para el almidón de maíz comience en un tiempo más largo y a temperatura bastante más elevada supone un gasto adicional de energía así como un retraso en el desarrollo del proceso.

Los datos obtenidos sobre la superioridad del almidón de patata modificado frente al de maíz nativo está en consonancia con los obtenidos por Lyckfeldt y col ^{5, 12, 13} donde se demostró que el almidón de patata presentaba mejores propiedades en cuanto a la absorción de agua que otro tipo de almidones comerciales. Aún así es preciso comentar que la modificación o no química del almidón no supone un cambio importante en su comportamiento durante la consolidación. La alteración química se realiza para estabilizar mecánica y químicamente el compuesto y con ello evitar su destrucción durante el procesamiento de las muestras pero lo que realmente marca la diferencia es el tipo de almidón en sí, su procedencia. Por ello es posible concluir que el almidón de patata es el más adecuado para consolidar este tipo de piezas.

5.6. CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE LAS MEZCLAS.

Una vez determinadas las cantidades y los compuestos a utilizar en el conformado de las mezclas se procedió a caracterizar reológicamente todas las combinaciones de los dos tipos de aceros rápidos. La evaluación reológica es uno de los factores más importantes a la hora de analizar los aspectos referentes a la consolidación propiamente dicha y a la obtención de las piezas en verde. Un conocimiento exhaustivo de los factores que influyen en la consolidación, valores, modelos y tendencias favorecerán el éxito de ésta.

La viscosidad de las muestras parece estar controlada por los siguientes mecanismos: la cantidad total de sólidos, el área superficial expuesta, la posible existencia de un empaquetado óptimo de las partículas y el agua absorbida por el almidón. Los dos primeros dominan cuando el contenido en almidón es bajo. En este caso la reducción en el área superficial expuesta junto con el aumento en la cantidad de almidón hace descender la viscosidad. Los otros dos mecanismos dominan cuando el contenido en almidón es alto. En cualquier caso es difícil distinguir cuál de los mecanismos involucrados es el predominante¹⁰. En este caso, los contenidos en almidón son bajos por lo que teóricamente serían la cantidad total de sólidos y el área superficial expuesta los factores más importantes a tener en cuenta.

Una suspensión podría ser considerada como un material heterogéneo, es decir un sistema en el que partículas de un sólido rígido o elástico están dispersas en un líquido. El líquido representaría la fase continua de la suspensión y las partículas sólidas la fase dispersa¹⁴. La viscosidad mínima se obtiene para sistemas con partículas esféricas, debido a su simetría. Si aumenta la asimetría, es decir la diferencia entre la forma de las partículas, la viscosidad de la suspensión aumenta para la misma concentración.

Algunos autores sostienen que los factores que más influyen en las propiedades reológicas de las suspensiones de almidón durante su calentamiento son la estructura de los granos y su composición además de la cantidad de amilosa eliminada con el proceso¹⁵.

La viscosidad de las muestras debe ser lo suficientemente baja como para permitir el relleno adecuado del molde evitando en la medida de lo posible que queden burbujas de aire atrapadas, pero al mismo tiempo debe ser lo suficientemente alta como para evitar el fenómeno de segregación crítica antes de que la consolidación tenga lugar y se produzca una reducción en el tamaño de las piezas.

5.6.1. Caracterización de la viscosidad en las mezclas con los aceros.

5.6.1.1. Viscosidad en las mezclas con acero rápido M2.

La figura 5.10 muestra el comportamiento de las mezclas frente a un esfuerzo de cizalla controlado y creciente, ensayos realizados a temperatura ambiente. Se han representado los valores más significativos, es decir para las mezclas que contienen tres porcentajes diferentes de sólidos (a) o tres de almidón (b).

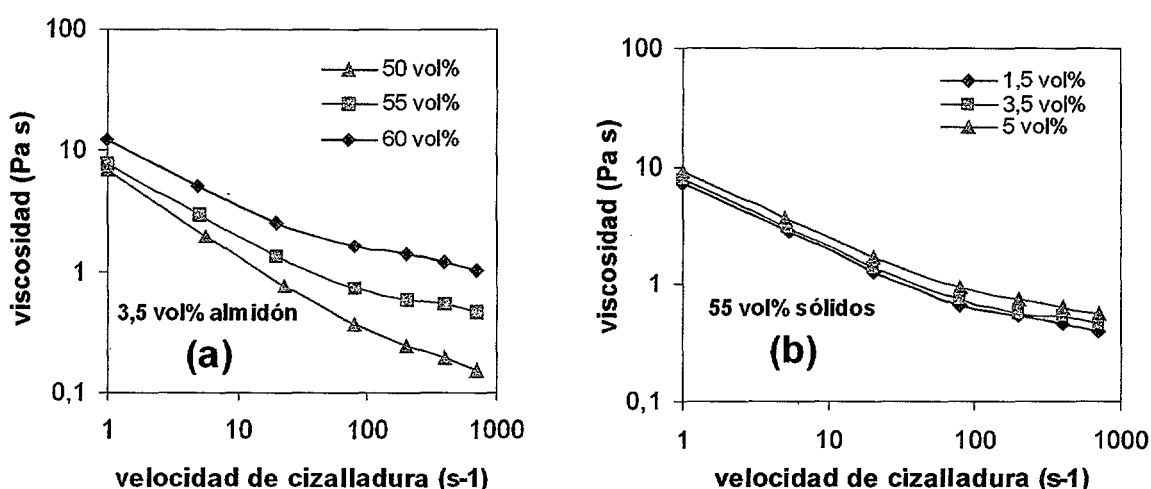


Figura 5.10. Evolución de la viscosidad en las mezclas para el acero M2 (a) variando la fracción de sólidos y manteniendo constante el contenido de almidón y (b) variando el porcentaje de almidón y manteniendo constante la fracción de sólidos.

Es interesante reseñar aquí que mientras que el contenido en almidón, por ser tan pequeño, apenas si tiene influencia en la viscosidad de las mezclas, sí lo tiene en cambio la fracción de sólidos. Con respecto a la pendiente de las curvas, en el caso de la mezcla correspondiente al 50% volumen de sólidos y 3,5% volumen de almidón ésta es bastante más pronunciada que en los otros casos. Esto es una ventaja, a la hora de rellenar el molde y de realizar la mezcla mediante agitación de los diferentes componentes. En cambio la pendiente de la curva de viscosidad para las distintas mezclas cuando el volumen de sólidos se mantiene constante apenas varía.

También sería interesante destacar la diferencia existente entre la viscosidad de las mezclas a bajas velocidades de cizalladura y a altas. Mientras que a bajas velocidades se observan valores de viscosidad muy similares entre los tres tipos de muestras, a altas velocidades esos valores son más dispares. Esto se debe fundamentalmente a las fuerzas que dominan el proceso, el contacto partícula-partícula a bajas velocidades de cizalladura y las fuerzas hidrodinámicas a altas velocidades ¹⁰.

La figura 5.11 muestra los resultados para otras mezclas como 50 y 55% vol. sólidos con 5% vol. almidón (a) y 50% vol. sólidos variando la cantidad de almidón, 3,5 y 5% vol. (b).

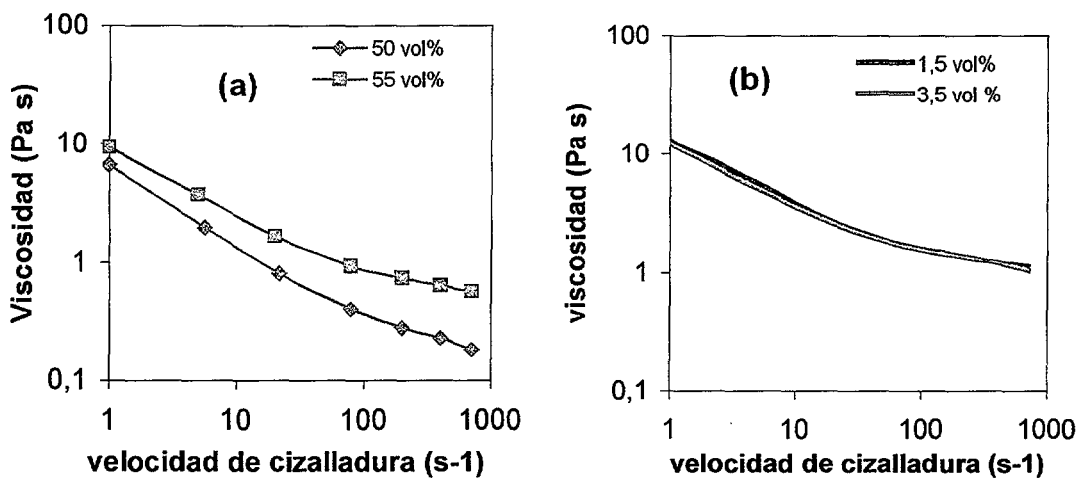


Figura 5.11. Viscosidad de las mezclas para el acero M2 fijando la cantidad de almidón, 5% vol. (a) y variando la cantidad de sólidos, y manteniendo constante la cantidad de sólidos, 60% vol. y variando la de almidón.

No se observan grandes diferencias entre estas curvas y las mostradas en la figura 5.10. En general para todas las mezclas, los valores de viscosidad variaron fuertemente al comparar distintos valores en cargas de sólidos y apenas si mostraron diferencias en el caso de utilizar distintas cantidades de almidón.

En lo sucesivo van a ser mostrados sólo los valores más representativos, es decir aquellos en los cuales existe la posibilidad de comparar tres curvas distintas por entenderse que de los demás se pueden extraer conclusiones similares.

5.6.1.2. Viscosidad en las mezclas con acero rápido T15.

El acero T15 presentó un comportamiento muy similar al del acero M2. La figura 5.12 muestra la viscosidad de las mezclas en idénticas condiciones que para el caso anterior, es decir, la figura 5.10 (a) refleja la viscosidad al mantener constante la cantidad de almidón y la 5.10 (b) cuando se varía la cantidad de almidón y se mantiene constante la fracción de sólidos.

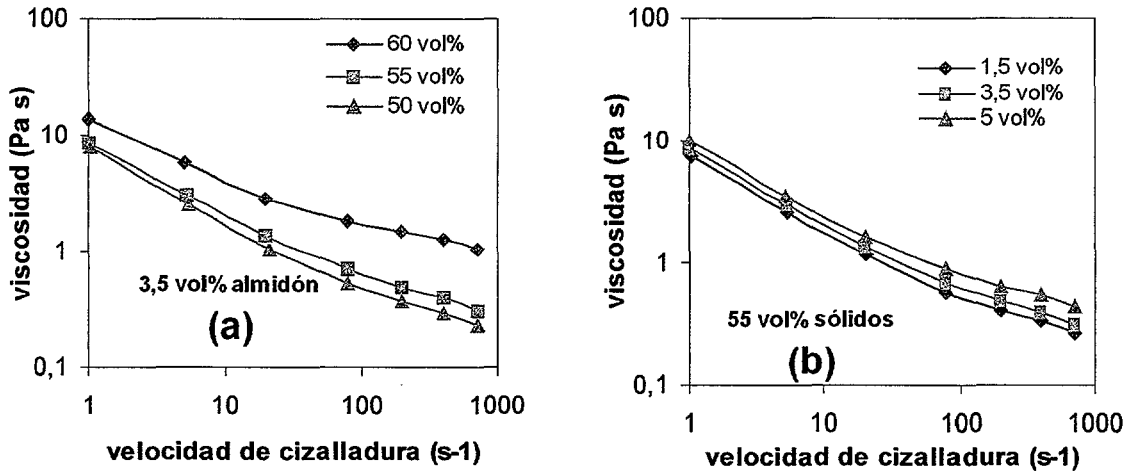


Figura 5.12. Evolución de la viscosidad en las mezclas para el acero T15 variando la fracción de sólidos (a) y manteniendo constante el contenido en almidón y (b) variando el porcentaje en almidón y manteniendo constante el de sólidos.

Cuando aumenta la concentración de la fase sólida, aumenta el número de partículas por unidad de volumen que entran en contacto durante el flujo. Si aumenta la concentración, la atracción entre partículas y los efectos de repulsión se hacen más fuertes debido a las cargas electrostáticas. La rotación de partículas durante el flujo así como la formación de "dobletes" gracias a la unión de dos partículas y su rotación durante el flujo produce efectos disipativos adicionales que conllevan un incremento de la viscosidad ¹⁴.

En general, como se mencionó con anterioridad, es interesante tener una distribución de tamaño de partículas amplia puesto que la viscosidad final de la mezcla es menor. La presencia de diferentes tamaños de partículas mejora el empaquetado ^{16,17}. Es sabido que la adición de partículas más gruesas a una mezcla es una forma de reducir la viscosidad y aumentar la carga de sólidos pero existe un punto a partir del cual el añadir partículas de mayor tamaño implicaría problemas en cuanto a la viscosidad de la mezcla y su posterior colada ¹⁸.

5.6.2. Caracterización del módulo G' en las mezclas con los aceros.

5.6.2.1. Módulo de almacenamiento para las mezclas con acero rápido M2.

La caracterización del módulo de rigidez es importante en este tipo de mezclas a fin de determinar la eficacia de la consolidación. La representación de las curvas módulo G' frente a tiempo y temperatura tiene forma de S muy pronunciada ya que conforme aumenta la temperatura va aumentando el valor de G' gradualmente hasta que, alrededor de 50-60°C para este tipo de almidones se produce la gelificación. En ese momento, el valor de G' se dispara hasta valores generalmente muy altos. Cuanto mayor sea este valor más efectiva ha sido la actuación del almidón.

El proceso ocurre de la siguiente forma: cuando los granos de almidón empiezan a absorber agua, las partículas metálicas que los rodean (que se pueden denominar matriz) sufren una compresión por la pérdida de agua de la disolución lo cual fuerza a las partículas a acercarse unas a otras y finalmente provoca un proceso de floculación lo que ayuda a la transformación de toda la suspensión acuosa en un cuerpo rígido ¹⁰.

La figura 5.13 muestra el comportamiento de las mezclas cuando varía la fracción de sólidos y se mantiene constante la cantidad de almidón.

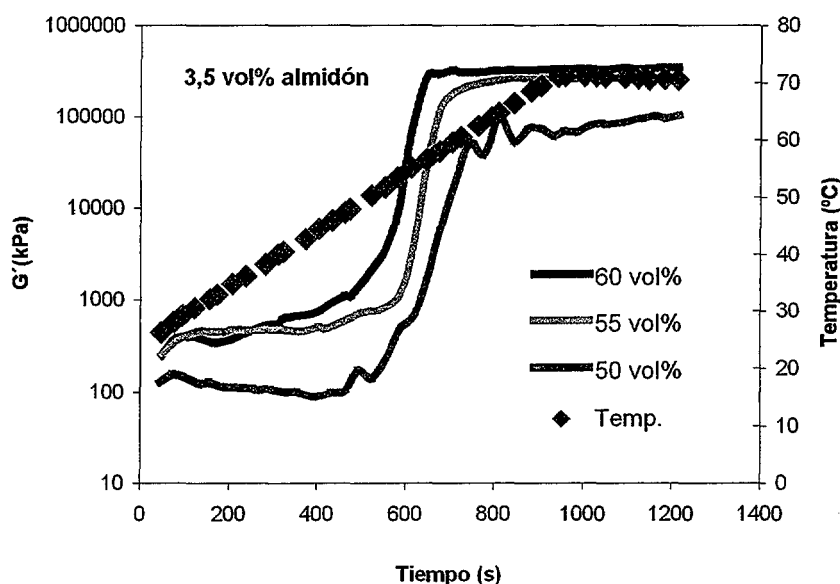


Figura 5.13. Módulo de almacenamiento para diferentes fracciones en volumen del acero rápido M2 al mantener constante la cantidad de almidón.

Es interesante comparar estos resultados con los obtenidos cuando lo que varía es el contenido en almidón y se mantiene constante la fracción de sólidos, figura 5.14.

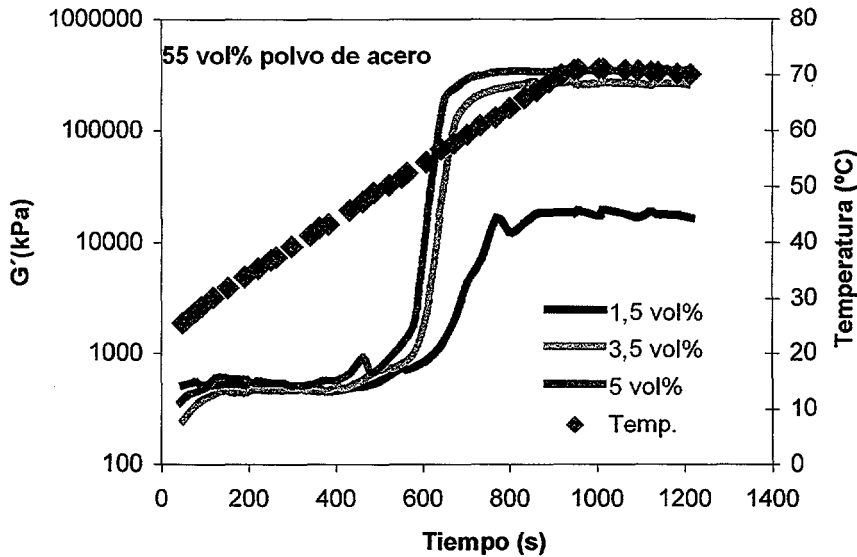


Figura 5.14. Módulo de almacenamiento para diferentes cantidades de almidón manteniendo constante la fracción de polvo de acero rápido M2.

Ambas gráficas muestran un comportamiento esperado, forma de S pronunciada y drástica en el momento en el que empieza a producirse la consolidación. Sin embargo se puede observar que, si se mantiene constante el volumen de almidón, las tres fracciones diferentes de sólidos presentan un comportamiento muy similar con valores finales de G' del mismo orden mientras que, por el contrario, al mantener constante la fracción de sólidos la variación en el valor de G' entre los diferentes contenidos de almidón es destacable. Se observa que para el 1,5 % de almidón, los valores de G' alcanzados son un orden de magnitud más bajo que para las otras dos cantidades de almidón. Esto significa que la consolidación no ha sido tan efectiva, que la cantidad de almidón adicionada a la disolución acuosa no es suficiente para absorber toda el agua presente.

La conclusión que cabe destacar de este apartado es que la influencia del almidón durante el proceso de consolidación de las muestras es más destacada, pese a su pequeño porcentaje presente en las mezclas, que la que proporciona al polvo metálico.

5.6.2.2. Módulo de almacenamiento para las mezclas con acero rápido T15.

El comportamiento presentado por el acero T15 fue muy similar al del M2. Las gráficas 5.15 y 5.16 muestran respectivamente los valores del módulo de almacenamiento cuando se mantiene constante el volumen de almidón variando la fracción de polvo de acero y viceversa.

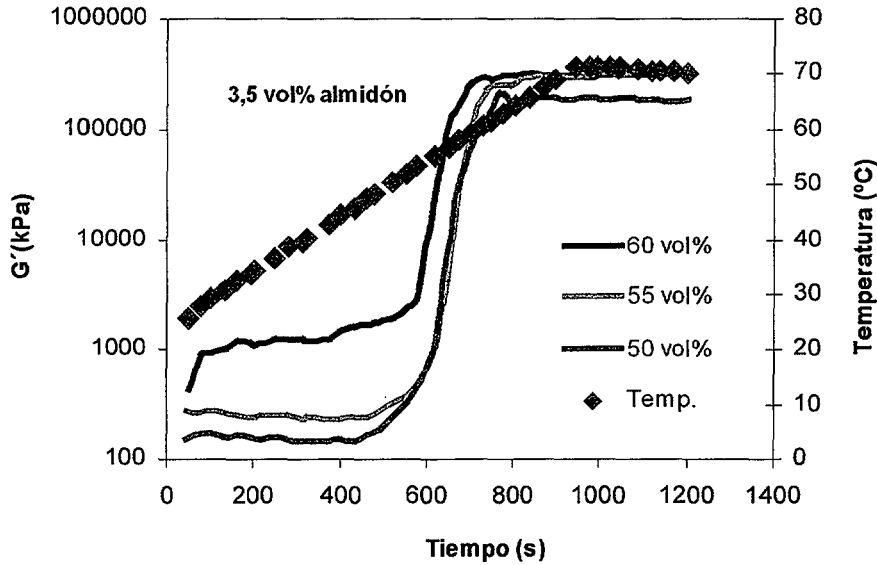


Figura 5.15. Módulo de almacenamiento para diferentes fracciones de polvo de acero rápido T15 al mantener constante la cantidad de almidón.

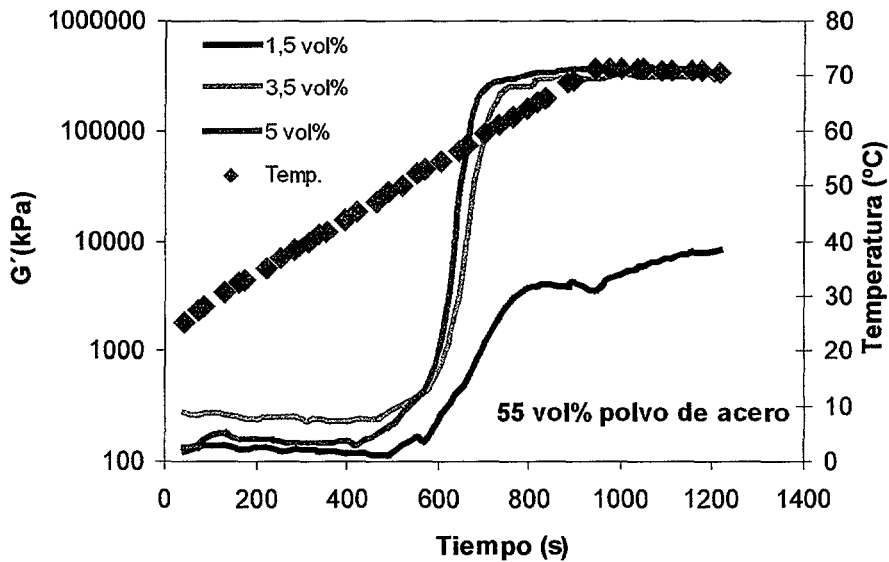


Figura 5.16. Módulo de almacenamiento para diferentes cantidades de almidón manteniendo constante el porcentaje de polvo de acero rápido T15.

5.7. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE RESULTADOS.

En el capítulo 9 se va a llevar a cabo un análisis estadístico exhaustivo de todas las variables implicadas en el proceso de obtención de los aceros objeto de estudio. En este capítulo sólo se va a dar un breve apunte sobre el tratamiento estadístico realizado para los resultados de reología, es decir, módulo G' y tiempo de consolidación. El análisis completo aparece en el capítulo 9.

Así, el análisis estadístico reveló que los materiales más idóneos desde el punto de vista reológico son el M2 (50-5); M2 (55-3,5); M2 (55-5); T15 (55-3,5); T15 (55-5); T15 (60-3,5), los cuales presentaron los valores más altos de módulo de almacenamiento y los tiempos de consolidación más cortos.

5.8. CONCLUSIONES PARCIALES.

1. *Con respecto a los compuestos orgánicos:*

- La cantidad óptima de dispersante obtenida es de 0,01% para el acero T15 y de 0,03% para el M2.
- La goma de xantano presenta mejores propiedades a la hora de espesar la fase acuosa que la celulosa u otros polímeros con características químicas similares. Pese a ello puede dificultar en cierta medida la absorción de agua por parte del almidón durante el calentamiento.
- El almidón de patata muestra una mejor capacidad de absorción acuosa frente a otro tipo de almidones comerciales probados como el de maíz. La modificación química del almidón sólo sirve para estabilizar el compuesto química y mecánicamente, evitando su degradación durante el proceso, pero no tiene efecto sobre su capacidad de absorción.

2. *Con respecto a las mezclas metal-polímero:*

- La viscosidad de las muestras aumenta con la cantidad de sólidos pero apenas varía con la de almidón. La viscosidad obtenida para las muestras con diferentes aceros tampoco sufre variación.
- Los módulos de almacenamiento aumentan con la cantidad de almidón y con el porcentaje de sólidos presente pero estas diferencias son más significativas al variar el porcentaje de almidón. Los valores alcanzados en ambos aceros son similares.
- Los menores tiempos de consolidación se presentan para las muestras con mayor porcentaje de sólidos en el acero T15 siendo menos clara esa tendencia en el acero M2.
- El análisis estadístico seleccionó las muestras 50-5; 55-3,5 y 55-5 para el acero M2 y 55-3,5; 55-5 y 60-3,5 para el acero T15 por presentar la mejor combinación altos valores de G' y bajos tiempos de consolidación.

5.9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- ¹ H. A. Barnes, J. F. Hutton, K. Walters. An Introduction to Rheology. Elsevier Science B.V. (Amsterdam, Holanda). (1989).
- ² M. Madrid. Introducción a la Reología y a la Reometría. Información suministrada por Loctite. (2001).
- ³ G. Schramm. A Practical Approach to Rheology and Rheometry. Gebrueder HAAKE GmbH. (Karlsruhe, Alemania). (1994).
- ⁴ R. M. German. Powder Injection Moulding. Metal Powder Industries Federation. (New Jersey, EE.UU). (1990).
- ⁵ O. Lyckfeldt, S. Magalhaes, L. Nyborg and E. Carlström. Proceedings of the 1998 PM World Congress. Vol. 3, pp. 308-313. (1999).
- ⁶ D. J. Shanefield. Organic additives and ceramic processing, second edition: with application in PM, Ink and Paint. Capítulo 5 "Test for effectiveness in dispersants". Kluwer Academic Publishers. (Massachusetts, EE.UU) (1996).
- ⁷ P. Romano, O. Lyckfeldt, W. Khraisat. Proceedings of the Achievements in Mechanical and Materials Engineering 2000. Vol. 1, pp. 461-464. (2000).
- ⁸ Especificaciones técnicas del producto. Ciba Specialty Chemicals Inc. 1999.
- ⁹ www.methocel.com. The Dow Chemical Company. Technical Handbook of Methocel Cellulose Ethers.
- ¹⁰ O. Lyckfeldt and J.M.F. Ferreira. Journal of the European Ceramic Society. Vol 18, pp. 131-140. (1998).
- ¹¹ R. L. Davidsson (Ed). Handbook of Water-Soluble Gums and Resins. Capítulo 22. Starch and its modifications. Mc Graw-Hill. (Nueva York, EE.UU). (1979),
- ¹² P. Romano, O. Lyckfeldt, N. Candela y F. Velasco. Proceedings of the International Conference on Advances in Material and Processing Technologies 2001. Vol. 3, pp. 1339-1346. (2001).
- ¹³ M. Bowden, O. Lyckfeldt. Proceedings of the 2nd International Conference on Shaping of Advanced Ceramics. Vol. 1, pp. 69-74. (2002).
- ¹⁴ V. V. Jinescu. International Chemical Engineering. Vol. 14, nº 3, pp. 397-420. (1974).
- ¹⁵ Cheng-Yi Lll, Mei-Lin Tsai, and Kuo-Hsuen Tseng. Cereal Chemistry. Vol. 73 nº 4, pp. 415-420. (1996).
- ¹⁶ R. K. Mc Geary. Journal of the American Ceramic Society. Vol. 44, pp.513-522. (1961).
- ¹⁷ F. Zok, F. F. Lange y J. R. Porter. Journal of the American Ceramic Society. Vol. 74, pp. 1880-1885. (1991).
- ¹⁸ P. A. Smith, R. A. Harber. Journal of the American Ceramic Society. Vol. 75, pp. 290-294. (1992).

Capítulo 6. Método de Conformado de las Muestras

6.1. INTRODUCCIÓN.....	129
6.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	130
6.2.1. Preparación y conformado de las mezclas.	130
6.2.2. Evaluación de las propiedades de las muestras en verde.....	131
<i>6.2.2.1. Evaluación de la densidad en verde.</i>	<i>131</i>
<i>6.2.2.2. Evaluación de la resistencia a flexión en verde.</i>	<i>132</i>
<i>6.2.2.3. Determinación de la homogeneidad de los compactos en verde.....</i>	<i>133</i>
6.3. EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS.....	134
6.3.1. Densidad en verde.	134
6.3.2. Resistencia a flexión en verde.....	136
6.3.3. Evaluación óptica de las muestras en verde.....	138
6.3. CONCLUSIONES PARCIALES	141
6. 4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	142



6.1. INTRODUCCIÓN.

El proceso de la consolidación con almidón de mezclas, desde el punto de vista teórico, fue profusamente ilustrado en los capítulos 1 y 3 de esta memoria. Por ello estas breves notas van a tratar de clarificar sólo algunos aspectos concretos.

En primer lugar, insistir en que la etapa de conformado y posterior obtención de las muestras en verde es de vital importancia. Durante ella se lleva a cabo la consolidación de las probetas gracias a la absorción de agua por parte del almidón. La modificación de los granos de almidón es irreversible, es decir, que una vez que absorben agua ya no pueden volver a su estado original ¹. Además es deseable que el almidón contenga amilopectina muy ramificada, ya que esta característica infiere una capacidad de absorción de agua mayor al almidón lo cual redundaría en beneficio del conformado ². Las moléculas se orientan radialmente en el grano de almidón y según aumenta el radio de éste así lo hacen las ramificaciones necesarias para rellenar el espacio libre.

También es importante recordar el fenómeno de retrogradación (apartado 3.1.1) por el cual los granos de almidón pueden expulsar agua en lugar de absorberla durante el proceso. Polímeros como la goma de xantano contribuyen a minimizar ese efecto ³.

Esta técnica puede competir con otras como la compactación uniaxial y la compactación isostática (CIP), ambas englobadas dentro de la pulvimetalurgia convencional o el moldeo por inyección de metales (MIM). Las dos primeras utilizan fundamentalmente polvos atomizados en agua mientras que para el MIM se suelen utilizar polvos atomizados en gas o incluso mezclas de ambos. La consolidación con almidón prefiere el empleo de polvos similares a los utilizados en MIM, atomizados en gas y de pequeño tamaño de partícula, ya que facilita su conformado.

En la compactación uniaxial se emplean alrededor de un 0,6% en peso de compuestos orgánicos, lubricantes fundamentalmente; en MIM al menos el 40% en peso es polímero que conforma la pieza mientras que la consolidación con almidón se sitúa entre las dos técnicas con aproximadamente un 1% en peso de compuestos orgánicos.

Todos los métodos, menos el CIP, persiguen la obtención de una resistencia suficiente para manipular las piezas y de una forma final compleja, sobre todo el caso del MIM.

6.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

6.2.1. Preparación y conformado de las mezclas.

Para llevar a cabo la preparación de las mezclas se utilizó un agitador mecánico de paletas metálicas. La mezcla se llevó a cabo a temperatura ambiente.

En primer lugar se preparó una disolución de agua destilada y la cantidad previamente elegida de goma de xantano, 0,2% en peso. Esta disolución debe agitarse mecánicamente durante aproximadamente 45 minutos o hasta que se haya disuelto la goma de xantano.

El siguiente paso fue el de preparar la mezcla propiamente dicha. Se pesaron las cantidades necesarias de cada producto orgánico, el dispersante, el almidón y por último la disolución de xantano tras lo cual se agitó hasta homogeneizar la mezcla. El polvo metálico se incorpora después lentamente y sin dejar de agitar hasta conseguir una mezcla lo más homogénea posible.

El relleno de los moldes, recipientes de polimetil metacrilato con forma rectangular, se llevó a cabo siguiendo el esquema indicado en la figura 6.1. Antes de verter la mezcla, se rociaron los moldes con un producto base silicona, en spray, con el fin de facilitar el desmoldeo posterior. Así pues el relleno de cada molde se produjo por gravedad. Fue necesario vibrar el molde durante varios segundos con el fin de asegurar la homogénea distribución de la mezcla además de la eliminación de posibles burbujas de aire atrapadas en el interior.

Tras el relleno se cubrieron los moldes con tapas y se introdujeron en una estufa a una temperatura de 70°C durante una hora, tiempo suficiente para que se haya producido la consolidación de toda la mezcla.

Una vez la consolidación tuvo lugar, las muestras se retiraron de la estufa, se destaparon y se colocaron a temperatura ambiente hasta su enfriamiento, tras lo cual las muestras se encontraron listas para ser desmoldeadas.

Es importante que antes de llevar a cabo cualquier evaluación de las propiedades o posteriores tratamientos, las probetas estén completamente secas y rígidas. Tras ser retiradas de la estufa aún se encuentran calientes y presentan poca rigidez.

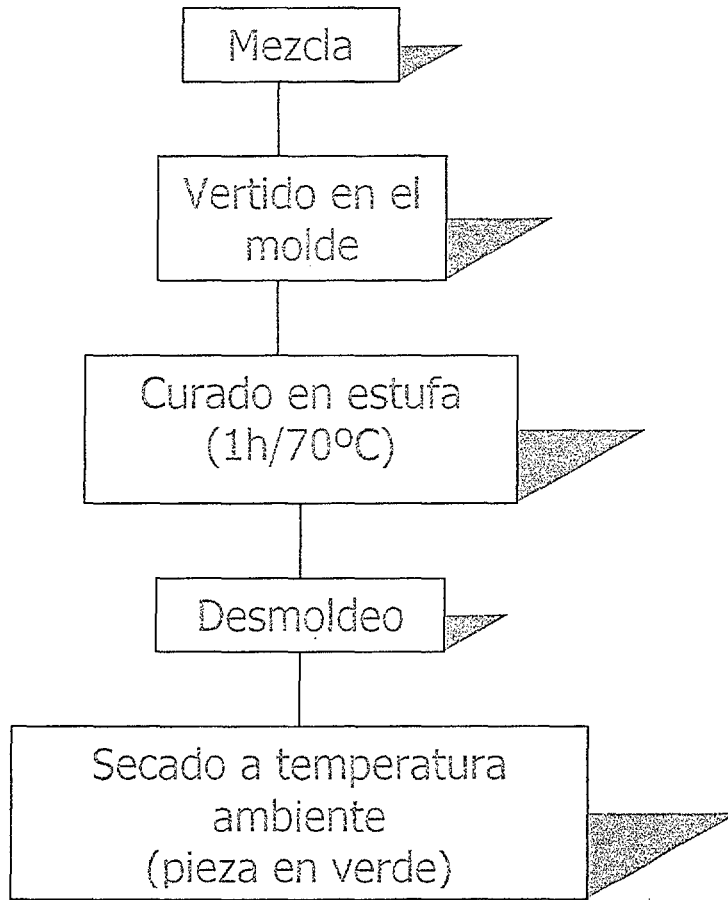


Figura 6.1. Esquema del proceso de fabricación de muestras.

6.2.2. Evaluación de las propiedades de las muestras en verde.

Una vez tuvo lugar la consolidación, se procedió a la evaluación de las propiedades mecánicas en verde, resistencia a flexión y densidad así como a un examen de la sección de los compactos con el fin de observar, tanto su homogeneidad, como la presencia de compuestos orgánicos.

6.2.2.1. Evaluación de la densidad en verde.

La determinación de la densidad se llevó a cabo por inmersión según el principio de Arquímedes ⁴. Para el cálculo de los valores se utilizó la ecuación 6.1.

$$\rho = P_{\text{seco}} / [(P_{\text{laca}} - P_{\text{agua}}) / \rho_{\text{agua}}] - [(P_{\text{laca}} - P_{\text{seco}}) / \rho_{\text{laca}}] \quad \{6.1\}$$

donde ρ (g/cm³) es la densidad,

P_{seco} (g) es el peso inicial de la muestra

P_{laca} (g) es el peso de la muestra recubierta con laca

P_{agua} (g) es el peso de la muestra sumergida en agua

Se realizaron cinco medidas para cada material y se calculó posteriormente la media y la desviación estándar.

También se llevó a cabo una comparación entre los valores de densidad obtenidos y los teóricos correspondientes a las mezclas, es decir, teniendo en cuenta los valores de las densidades de los aceros calculadas experimentalmente con la ayuda de un picnómetro de helio (ver apartado 4.1), y el de la densidad de la fase líquida, que por aproximación fue tomada como 1. Así la ecuación 6.2 muestra el cálculo realizado.

$$\rho = \% \text{sólidos} * \rho_{\text{sólido}} + \% \text{fase líquida} * \rho_{\text{líquido}} \quad \{6.2\}$$

La densidad teórica del polvo que se ha tomado como referencia, fue de 8,10 g/cm³ para el acero rápido M2 y de 8,27 g/cm³ para el acero T15. El porcentaje de sólidos elegido se corresponde con los valores de 50, 55 y 60% (en volumen) mientras que el porcentaje de fase sólida fue considerado como restante, tal y como se indicó en la tabla V.1.

6.2.2.2. Evaluación de la resistencia a flexión en verde.

La determinación de la resistencia a flexión en verde se llevó a cabo bajo norma⁵ (ver apartado 8.2.3). Se trata de una magnitud que da idea de la facilidad de manipulación que poseen las muestras. Con el fin de descartar aquellas muestras que presentan peores condiciones de manejo es necesario cuantificar dichos valores que serán utilizados posteriormente para la evaluación estadística global.

Debido a la gran dispersión de datos obtenida con las cinco medidas iniciales se procedió a un segundo muestreo con cinco probetas más. El resultado final se ha evaluado estadísticamente, es decir, teniendo en cuenta los diez valores, se ha calculado la media y la desviación estándar y a partir de ellas, por medio de la campana de Gauss, se han descartado los valores situados fuera de los límites $m \pm \sigma$ (media \pm desviación estándar).

6.2.2.3. Determinación de la homogeneidad de los compactos en verde.

Para observar la homogeneidad y las posibles formaciones de agregados o aglomerados en las muestras consolidadas con el almidón se llevaron a cabo cortes transversales en varias de las probetas, se pulieron hasta obtener una superficie plana y se observaron al microscopio electrónico de barrido. Con el fin de determinar la textura además se evaluaron algunas muestras sin pulir, tal y como el corte dejó la superficie.

6.3. EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS

6.3.1. Densidad en verde.

La figura 6.2 muestra los resultados obtenidos para ambos aceros. Como se puede observar, las densidades de los dos tipos de aceros fueron muy similares, siendo más altas las que contenían una mayor cantidad de polvo.

En general los valores presentaron una buena correlación. Siempre es necesario destacar que la reproducibilidad de las muestras es difícil debido a la gran cantidad de factores que intervienen en el proceso y que hacen del conformado una etapa difícil de controlar.

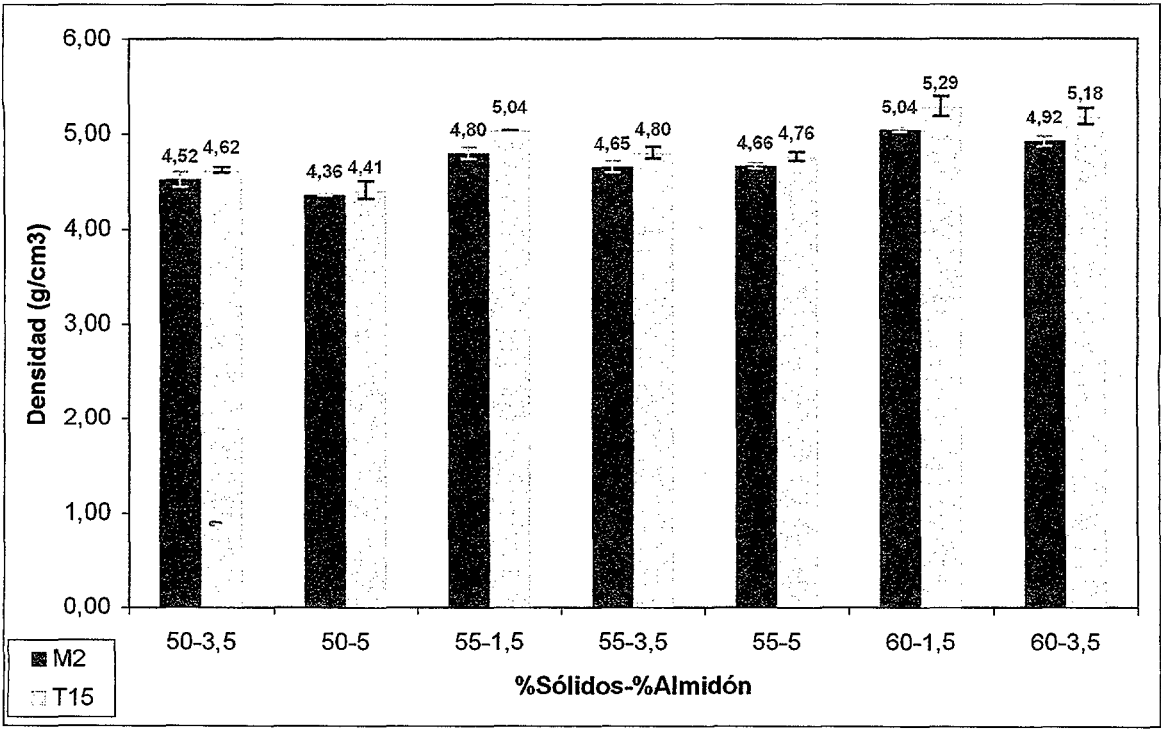


Figura 6.2. Densidad en verde para las muestras consolidadas de acero rápido M2 y T15.

La tabla VI.1 muestra los valores de densidad en verde teórica y obtenida experimentalmente para cada una de las muestras.

Tabla VI.1. Cálculo de la densidad relativa de las mezclas.

%Sol-%Al		D teórica (g/cm³)	D relativa (%)	D teórica (g/cm³)		D relativa (%)
50-3,5	M2	4,55	99,3	T15	4,64	99,5
50-5		4,55	95,8		4,64	95
55-1,5		4,91	97,8		4,99	98,3
55-3,5		4,91	94,7		4,99	96,2
55-5		4,91	95		4,99	95,4
60-1,5		5,26	95,8		5,36	98,7
60-3,5		5,26	93,5		5,36	96,6

Teóricamente la densidad relativa debería ser en todos los casos del 100% sin tener en cuenta la presencia de poros, pero esto, en la práctica no sucede por lo que se debe admitir que existen. Así, aunque las densidades relativas son en general muy próximas al 100% no lo alcanzan.

En el caso del acero M2 se observa que, al aumentar la cantidad de polvo disminuye la densidad relativa, para la misma cantidad de almidón. Tomando por ejemplo, 50-3,5/ 55-3,5 y 60-3,5, se obtienen los valores 99,3/ 94,7 y 93,5. Esto es debido a que, al aumentar la cantidad de polvo, el empaquetamiento es peor y la homogeneidad de la mezcla disminuye. Con respecto al porcentaje de almidón, también se observa que, en general, su aumento supone una disminución en el valor de la densidad relativa. Esto puede ser debido a que la presencia de mayor cantidad de compuesto orgánico favorece la formación de aglomerados y con ello, de huecos en la pieza conformada.

Para el acero T15 este comportamiento es menos claro. Se produce un valor anómalo, bastante más alto que la tendencia, para la mezcla 60-1,5. Pero en general, se mantiene la disminución en los valores de densidad al aumentar la cantidad de polvo y de almidón.

Entre los dos aceros, el empaquetamiento durante el conformado es similar pero las diferencias, ligeramente al alza del acero T15, pueden ser debidas a la actuación del dispersante. Dicho compuesto tiene como misión evitar la aglomeración del polvo durante la mezcla, paso crítico en la etapa de conformado. Para ello debe ser capaz de recubrir cada partícula de una capa que repela a las demás y su eficiencia está directamente relacionada con el área superficial del polvo, que es mayor en el caso del acero T15, lo que hace más eficaz la actuación del dispersante y por tanto la consolidación.

6.3.2. Resistencia a flexión en verde.

Como ya se mencionó en el apartado 6.2, los resultados obtenidos para la resistencia a flexión de ambos aceros en verde fueron bastante dispares, tal y como se muestra en la figura 6.3. Esto se puede deber fundamentalmente a dificultades a la hora de homogeneizar las mezclas o quizá, a un modo diferente de absorber el agua por parte del almidón. El principal obstáculo que aparece durante el conformado es la imposibilidad de reproducir exactamente cada experimento como el anterior, ya que se ven involucrados numerosos factores que implican pequeñas desviaciones. Esto se traducirá en una desviación estándar grande en las propiedades mecánicas.

Parece lógico pensar que los valores más pequeños obtenidos se corresponden con los materiales que tenían menor contenido en almidón, esto es 1,5%. En general es posible establecer un patrón para los resultados, al menos en el caso del acero T15. Presentó un comportamiento esperado con un aumento en los valores de resistencia cuando crece la cantidad de almidón para el mismo volumen de polvo, salvo en el caso con el 50% de polvo, para el que la resistencia del de mayor contenido en almidón disminuyó ligeramente.

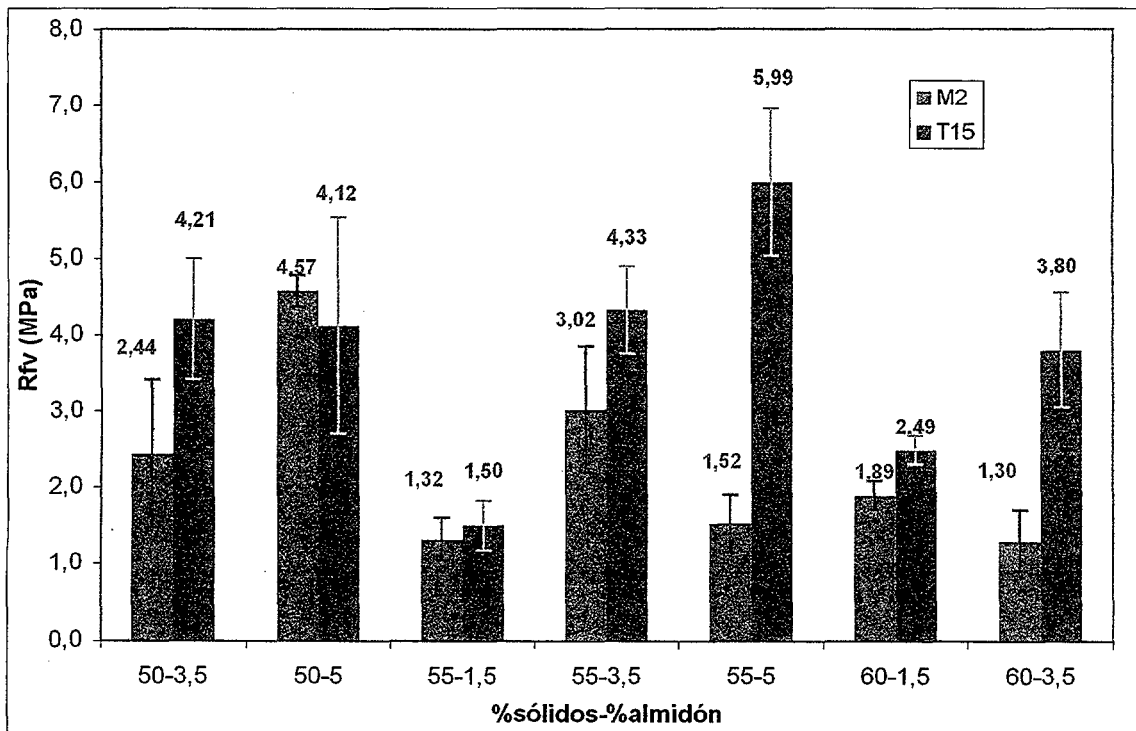


Figura 6.3. Valores de resistencia a flexión en verde para los aceros T15 y M2.

Este comportamiento se hace mucho más patente en el caso del acero M2 para el que se produce una disminución del valor de resistencia a flexión en las muestras con mayor contenido en almidón. Esto puede ser debido a un exceso de almidón presente en la mezcla. Es posible que parte de ese

almidón no haya absorbido agua durante el proceso de calentamiento y haya tenido lugar una consolidación más débil. Aún así, la dispersión de datos es tan acusada que resulta difícil llegar a una conclusión fiable.

Comparando los resultados obtenidos para los dos aceros, en el caso del M2 los valores de resistencia a flexión fueron, en general más bajos que para el caso del T15, lo cual puede tener su explicación en los valores del módulo de consolidación. En el capítulo 5 si se observan dichos valores, en casi todos los casos son más altos para el acero T15, indicativo de un mejor proceso de consolidación, que se refleja en los valores de densidad y en la resistencia a flexión.

Cabría esperar los valores óptimos para las muestras con mayor cantidad de polvo pero el resultado obtenido ha sido el contrario y eso puede ser debido a que la consolidación no haya sido plenamente satisfactoria; la presencia de una gran cantidad de polvo puede evitar que el almidón y el agua formen el gel que actuará como soporte del polvo metálico y así el proceso puede haberse visto más favorecido cuando la cantidad de polvo fue menor.

6.3.3. Evaluación óptica de las muestras en verde.

En el moldeo por inyección es necesario llevar a cabo un estudio microscópico de los cortes transversales de las muestras con el fin de observar la distribución de los compuestos orgánicos en la pieza y su homogeneidad ^{6,7}. En el caso de piezas consolidadas con almidón no fue posible observar la presencia del almidón ni de ninguno de los productos orgánicos presentes ya que su porcentaje en la mezcla apenas llegó a superar el 1% en peso. Lo que sí se pudo evaluar fue la presencia o no de aglomerados, grietas o heterogeneidades producidas tras el conformado de las piezas. La figuras 6.4 y 6.5 muestran la sección transversal pulida del acero M2 consolidado con un 50% en volumen de polvo y un 5% en volumen de almidón así como 55% polvo y un 1,5% de almidón respectivamente.

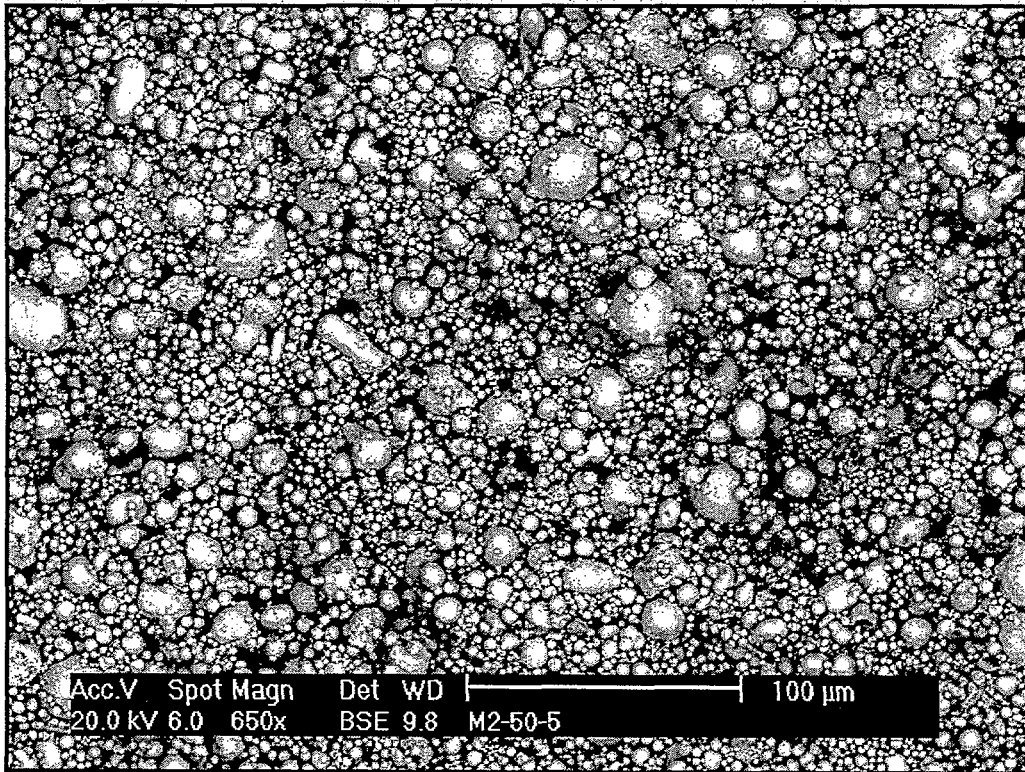


Figura 6.4. Muestra de acero M2 consolidada con 50% de polvo y 5% de almidón.

Se observa que la homogeneidad de la muestra de la figura 6.4 es mayor que la de la 6.5. La pieza con un mayor contenido en polvo, figura 6.5, presenta aglomerados, mientras que la distribución de la pieza con mayor contenido en almidón presenta una mejor distribución del polvo, gracias a que tiene más fase acuosa. Es posible que la presencia de mayor cantidad de polvo pero mucho menor contenido en almidón no haya sido suficiente para distribuir adecuadamente todo el polvo y conformarlo de forma satisfactoria por lo que se han producido aglomerados y huecos.

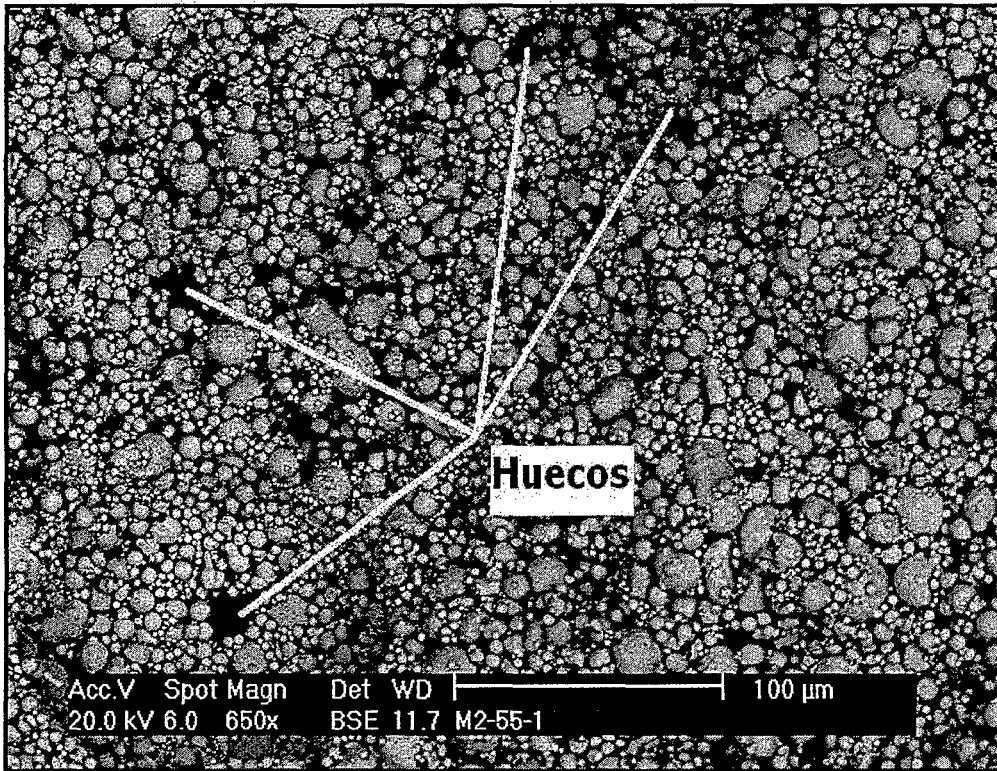


Figura 6.5. Muestra de acero M2 consolidada con 55% de polvo y 1,5% de almidón.

Las figuras 6.6 y 6.7 muestran la consolidación de las piezas para el acero T15. Las piezas presentan un contenido en polvo metálico del 55 y 60% respectivamente así como un 5 y 3,5% de almidón. Todas las piezas están pulidas.

Se observa que la pieza con un 55% de polvo y 5% de almidón presenta aproximadamente las mismas aglomeraciones y huecos que la que tiene más polvo, 60%, y 3,5% de almidón. Las diferencias entre las densidades en verde de ambos compactos son mínimas, tal y como se corrobora en las micrografías de las muestras.

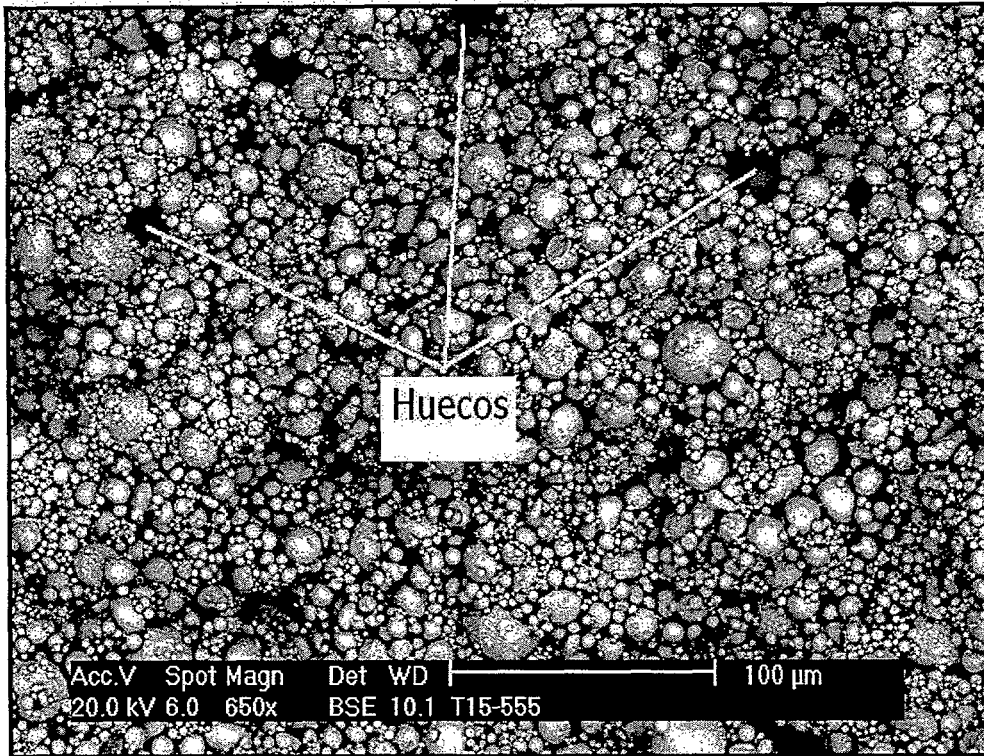


Figura 6.6. Muestra de acero T15 consolidada con 55% de polvo y 5% de almidón.

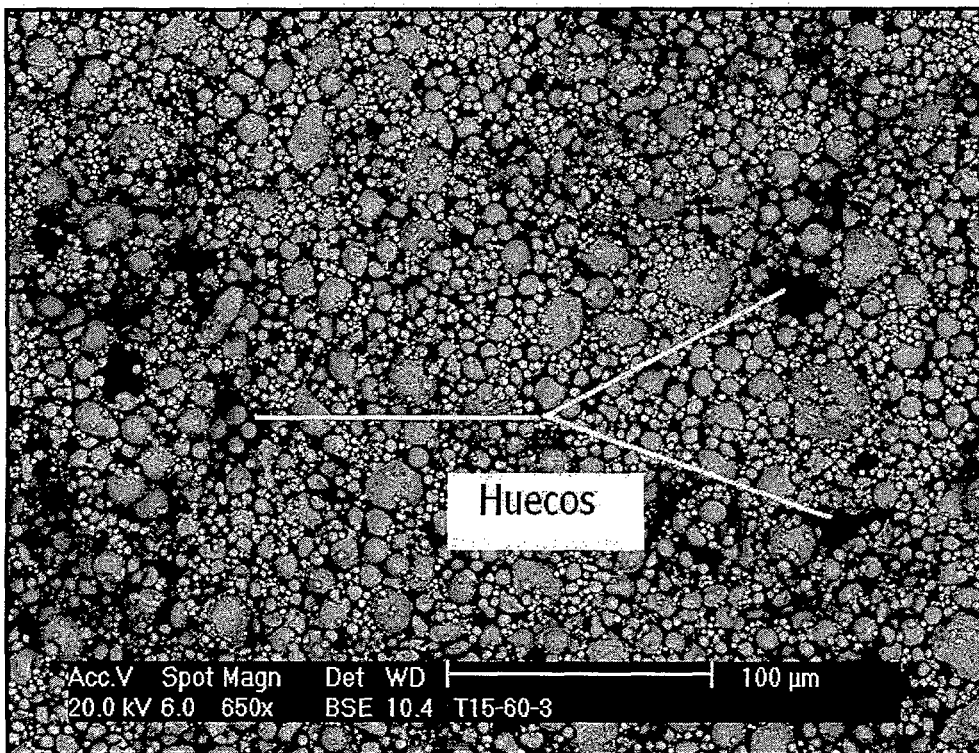


Figura 6.7. Muestra de acero T15 consolidada con 60% de polvo y 3,5% de almidón.

6.3. CONCLUSIONES PARCIALES.

Las conclusiones más relevantes que podrían deducirse del estudio de las propiedades en verde de las probetas consolidadas se resumen a continuación:

- Ambos aceros, T15 y M2 muestran una densidad en verde muy similar, de alrededor de $4,75 \text{ g/cm}^3$ (la densidad teórica de la mezcla fue de aproximadamente 5 g/cm^3). Esto significa que todas las muestras presentan una densidad relativa respecto a la mezcla de más del 95%. El valor óptimo para ambos aceros corresponde a las mezclas con mayor cantidad de polvo, aunque la densidad relativa disminuye conforme aumenta la cantidad de polvo. Esto se puede deber, fundamentalmente, a una dificultad creciente en la homogeneización de las mezclas conforme aumenta el contenido de polvo.
- El acero T15 presenta, en general, mejores valores de resistencia a flexión en verde que el acero M2. El valor óptimo alcanzado para el T15 se corresponde con la mezcla 55% de polvo y 5% volumen de almidón, con 6 MPa mientras que para el acero M2 este valor óptimo se obtiene para la mezcla 50% polvo y 5% volumen de almidón, aproximadamente 4,5 MPa. Aún así y debido a la gran dispersión de datos sería prematuro emitir un juicio sobre un material más adecuado, siendo necesario el continuar con el proceso de evaluación.
- La observación de los cortes de las muestras al microscopio muestra que la cantidad de almidón influye en la homogeneidad y los huecos presentes. Tal y como ya se observa en el cálculo de las densidades relativas, al aumentar la cantidad de polvo disminuye la homogeneidad, más acusadamente para el caso del acero M2 que para el del T15. Además, la cantidad de polvo presente se ve condicionada por la presencia en mayor o menor grado del polímero. Para el caso del acero M2 se observa que una menor cantidad de polvo combinada con una mayor presencia de almidón mejora la homogeneidad de las muestras, mientras que para el caso del acero T15 el aumento en la cantidad de polvo y de almidón supone una mejora en la distribución del polvo durante al consolidación.

6. 4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- ¹ A. F. Lemos, J. M. F. Ferreira. Materials Science and Engineering C. Vol. 11, pp. 35-40. (2000).
- ² Net-Shape Manufacture of Steel Parts by Water-based Forming and Liquid Phase Sintering. Proyecto Brite, contrato nº BRPR-CT98-0626. Final Technical Report. 21/01/2002. Confidencial.
- ³ De: <http://www.sbu.ac.uk/water/hysta.html>.
- ⁴ MPIF Standard 42 "Determination of density of compacted or sintered metal powders". 1963.
- ⁵ ISO 3325: 1996. "Materiales metálicos sinterizados, excepto metal duro. Determinación de la resistencia a flexión".
- ⁶ R. M. German. Proceedings of the Powder Metallurgy World Congress. Vol. 1, pp. 207-212. (1993).
- ⁷ J. R. G. Evans. Journal of European Ceramic Society. Vol.17, pp. 161-169. (1996).

Capítulo 7. Análisis Térmico y Eliminación de los Compuestos Orgánicos

7.1 INTRODUCCIÓN.....	147
7.1.1. Introducción al análisis térmico.....	147
<i>7.1.1.1. Termogravimetrías.....</i>	<i>147</i>
<i>7.1.1.2. Análisis térmico diferencial.</i>	<i>148</i>
7.1.2. Eliminación de compuestos orgánicos vía descomposición térmica... 150	
7.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	152
7.2.1. Análisis térmico.....	152
7.2.2. Evaluación de los ciclos de eliminación propuestos.	153
7.2.3. Evaluación de los compactos en marrón.	153
7.3. EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS.....	154
7.3.1. Ensayos de análisis térmico diferencial y termogravimetría.....	154
<i>7.3.1.1. Ensayos de DTA/TGA simultáneos para los compuestos orgánicos.</i>	<i>154</i>
<i>7.3.1.2. Ensayos de TGA para las mezclas polímero-metal en atmósfera de N₂-5H₂.</i>	<i>155</i>
<i>7.3.1.3. Ensayos de TGA para las mezclas polímero-metal en atmósfera de argón.</i>	<i>160</i>
<i>7.3.1.4. Espectrometría de masas asociada a TGA.....</i>	<i>162</i>
<i>7.3.1.5. Ensayos de DTA para las mezclas polímero-metal en atmósfera de N₂-5H₂.</i>	<i>164</i>
7.3.2. Análisis de carbono y oxígeno durante la eliminación de orgánicos. .	166
<i>7.3.2.1. Resultados obtenidos para el acero M2.</i>	<i>166</i>
<i>7.3.2.2. Resultados obtenidos para el acero T15.</i>	<i>170</i>
<i>7.3.2.3. Comparación entre los datos obtenidos con la eliminación en horno para ambos aceros.</i>	<i>172</i>
7.3.3. Evaluación de los compactos en marrón.	174
7.4. CONCLUSIONES PARCIALES.....	175
7.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	176



7.1 INTRODUCCIÓN.

7.1.1. Introducción al análisis térmico.

El análisis térmico constituye una herramienta muy poderosa porque da la posibilidad de diseñar, teóricamente, los ciclos con los que se va a trabajar en la práctica.

El análisis térmico se define como un grupo de técnicas gracias a las cuales se sigue la evolución de una propiedad determinada de la muestra objeto de estudio frente al tiempo y la temperatura. El ensayo realizado debe involucrar bien el calentamiento, bien el enfriamiento de las muestras a una velocidad fijada, o simplemente un mantenimiento constante de la temperatura ¹.

7.1.1.1. Termogravimetrías.

El análisis por gravimetría (TGA, "Thermal Gravimetric Analysis") consiste en el estudio de los cambios en el peso de una muestra en función de la temperatura. Esta técnica es útil para transformaciones en las que hay involucradas absorción o generación de gases en la muestra. Prácticamente la gran mayoría de los analizadores que se utilizan en termogravimetría son capaces de actuar tanto en vacío como en atmósferas variables. Las balanzas asociadas a los TGAs son muy sensibles, con resoluciones por debajo de 1 µg.

El diseño de un equipo termogravimétrico común requiere de varios componentes. Un pocillo refractario, generalmente de porcelana o platino, donde se coloca la muestra y que se sitúa en la zona caliente del horno suspendido sobre una balanza de precisión. Próximo a la muestra pero no en contacto directo se sitúa un termopar. El pocillo no se mueve cuando la muestra gana o pierde peso ya que es compensado electrónicamente.

El horno que se utiliza suele ser un calentador rodeado por resistencias eléctricas no inductivas. Los requisitos fundamentales que se deben cumplir son los siguientes:

- Tener una zona de temperatura uniforme considerablemente más larga que donde se ubica el pocillo.
- El calor del horno no debe afectar al mecanismo de medida de la balanza.

- ♦ Ser capaz de responder rápidamente y tener un amplio rango de velocidades de calentamiento y de enfriamiento además de ser capaz de calentar por encima de las temperaturas requeridas.
- ♦ Tener un enfriamiento rápido, útil si se necesita medir varias muestras seguidas.
- ♦ El revestimiento debe ser inerte, sea cual sea la temperatura utilizada.

El termopar mide la temperatura del horno y suele ser de platino-rhodio para medir por encima de 1600°C.

La muestra suele ser sólida y debe cumplir una serie de requisitos para que pueda ser analizada satisfactoriamente. En un caso ideal debería ser pequeña, en polvo y repartida por todo el pocillo ². En la práctica debe tenerse en cuenta que el tamaño de la muestra puede afectar a su temperatura de descomposición. A veces la eliminación de los productos descompuestos puede verse impedida por una difusión muy lenta a través del material ³.

Es necesario introducir por último, una atmósfera inerte o reactiva que rodee la muestra y también controlar la evolución de los posibles gases que reaccionen a partir de ella. Si el flujo de gas es demasiado alto puede distorsionar el mecanismo de medida de la balanza mientras que si la corriente es demasiado baja no eliminará los gases producidos. El flujo de gas puede además contribuir a la transferencia de calor y ayudar al transporte de los productos de reacción a cualquier sistema de análisis de gases externos ².

Algunos de los ejemplos donde se puede aplicar esta técnica son en el estudio de la degradación de polímeros⁴, o las reacciones de oxidación-reducción⁵. En materiales pulvimetalúrgicos se ha estudiado el carácter protector de la atmósfera sobre compactos en verde⁶ y la cinética de oxidación de aceros inoxidables y aleaciones de titanio sinterizadas⁷.

7.1.1.2. Análisis térmico diferencial.

El análisis térmico diferencial (DTA, "Differential Thermal Analysis") es una técnica mediante la cual es posible medir la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia frente a tiempo o temperatura. Las curvas DTA se representan, generalmente, como una gráfica con la diferencia de temperatura (ΔT) en ordenadas frente a temperatura ordinaria (T) en abcisas.

Al describir un equipo de análisis térmico diferencial es necesario tener en cuenta los siguientes elementos:

- ♦ Los termopares que se usan como sensores. En general son los mismos que los utilizados en el TGA.
- ♦ Los pocillos o crisoles que son fabricados a partir de diferentes materiales. Generalmente los aparatos que trabajan a baja temperatura utilizan aluminio, inerte a la muestra fuera del rango de la temperatura de fusión del aluminio, 660°C y cuando trabajan en ambientes más agresivos se emplea platino o cerámica. La conductividad de los crisoles y su contacto con los sensores afecta a las curvas de análisis que se obtienen. Se pueden diseñar crisoles especiales para contener altas presiones, para mezclas de líquidos o para observar la muestra durante el calentamiento.

Existen algunos requisitos experimentales que deben ser tenidos en cuenta a la hora de utilizar esta técnica en el análisis de muestras. Se debe hacer especial mención a las posibles transformaciones de la muestra cuando haya involucradas reacciones con gases. Dependiendo de las dimensiones del pocillo y de la dirección de fluencia del gas, los gases liberados pueden quedarse en las proximidades de las zonas de reacción y suprimir transformaciones posteriores. Por ello existen equipos que permiten la purga del flujo gaseoso a través de la muestra.

Si la muestra es un material en polvo, el empaquetamiento de las partículas afectará a la velocidad de las reacciones que involucren gases. Un empaquetamiento grande inhibe la difusión de especies gaseosas dentro y fuera de las zonas de reacción.

La velocidad de calentamiento es una consideración importante a tener en cuenta en la investigación de materiales. Bajas velocidades de calentamiento darán una mayor precisión a la hora de determinar la temperatura de inicio de una transformación. Además disminuirán los efectos de reacciones autopropagadas. Más aún, dos transformaciones muy próximas en el rango de temperaturas serán más fáciles de distinguir con una velocidad lenta ya que aparecerán dos picos, mientras que una velocidad de calentamiento muy alta puede inducir a error. Pero por otro lado, hay que tener en cuenta que bajas velocidades de calentamiento darán picos más pequeños y débiles. Se trata de alcanzar una solución de compromiso ².

Entre las aplicaciones más importantes del análisis térmico diferencial, existen los cambios físicos⁸, como la fusión⁹, conductividad térmica, medida de capacidades caloríficas¹⁰, o transformaciones de fase¹¹ y cambios que implican reacciones químicas, como por ejemplo el curado de polímeros, el ataque oxidante¹² o la difusión de elementos¹³. En materiales pulvimetalúrgicos se ha empleado en el estudio de la fusión⁵ y de las transformaciones de fase ¹⁴.

7.1.2. Eliminación de compuestos orgánicos vía descomposición térmica.

La eliminación de los compuestos orgánicos puede llevarse a cabo mediante diferentes procedimientos pero uno de los más utilizados es la descomposición térmica que ha sido el empleado en esta tesis doctoral.

Como ventajas de este método podrían destacarse que requiere para ser realizado, una inversión pequeña y que es un proceso muy bien conocido a nivel experimental. En cambio como desventajas debería tenerse en cuenta que son necesarios largos ciclos en general y sobre todo que las piezas obtenidas entre la eliminación y la sinterización definitiva, llamadas piezas en marrón, son muy delicadas y susceptibles de deformación. Es importante destacar, llegados a este punto que, si bien las piezas obtenidas en esta tesis tras el proceso de eliminación de compuestos orgánicos sí son delicadas de manejar, en cambio y debido a la pequeña cantidad de orgánicos que se necesitan con esta técnica, los ciclos de eliminación utilizados son extremadamente cortos ³.

Existen tres tipos de eliminación que implican la utilización de temperatura:

1. "Wick debinding"; en él la eliminación ocurre a una temperatura en la que el ligante se reblandece y sale de la pieza via flujo capilar. Un sustrato de material poroso ("wicking") está en contacto con el compacto y mantiene el flujo capilar mientras la viscosidad del ligante disminuye.
2. Eliminación térmica por medio de difusión; los compuestos orgánicos son descompuestos en especies de bajo peso molecular, CO, CO₂, H₂O ó CH₄, y posteriormente eliminados. Si los poros son pequeños y la presión baja, el mecanismo de transporte será la difusión.
3. Eliminación térmica por medio de permeabilidad; en este caso, similar al anterior, el fenómeno de transporte será la permeabilidad hasta la superficie y se dará en el caso de que los poros sean grandes y que la presión durante el proceso sea alta ¹⁵.

El proceso general de eliminación térmica suele desarrollarse como sigue: inicialmente se calientan las piezas a una temperatura donde alguno de los componentes de bajo peso molecular comienza a descomponerse y a evaporarse mientras que los otros continúan en su estado habitual. Una vez que se ha eliminado el primer tipo, se procede a un segundo calentamiento para eliminar los demás componentes. Este es el procedimiento más habitual llevado a cabo en el moldeo por inyección pero en esta tesis, dada la mínima cantidad de compuesto orgánico empleado, menos del 1% en peso en comparación con el, habitualmente 40% en peso del moldeo por inyección, no fue necesaria la división del proceso en diferentes etapas. Los compuestos orgánicos empleados en esta tesis se descomponen aproximadamente a la misma temperatura.

Otra de las ventajas de este proceso, la consolidación con almidón, frente al moldeo por inyección a la hora de eliminar los compuestos orgánicos es que la velocidad de calentamiento no debe ser necesariamente muy baja ya que los gases descompuestos son pocos y por lo tanto no hay prácticamente riesgo de grietas, huecos o ampollas en las piezas.

Hasta ahora a los productos residuales que permanecen después del proceso de eliminación se les ha prestado poca atención. Pero estos residuos pueden ser críticos para las propiedades finales de la pieza. Durante el proceso térmico puede ocurrir una carburación en las piezas debido a un quemado incompleto de los compuestos orgánicos ¹⁶. Aunque también puede suceder lo contrario, es decir que se produzca una descarburación de las piezas debido a una reacción del polvo con el oxígeno presente, que puede ser debido a una formación de óxidos, como en el caso de la consolidación con almidón, o al oxígeno o vapor de agua de la atmósfera de eliminación ^{16,17}.

El momento más crítico de la eliminación de compuestos orgánicos en un ciclo térmico se da durante el quemado de componentes de bajo peso molecular que se eliminan en el rango de temperaturas más bajo (entre 150 y 200°C). Esto es debido a que durante los estados iniciales del proceso no suele haber poros en el compacto en verde que faciliten la salida del orgánico y debido a ello, el riesgo de deformación es muy alto ^{18, 19}. Este factor se evita en la consolidación con almidón ya que su temperatura de eliminación está en torno a los 250°C.

Ha sido propuesto ¹⁸ un modelo de sucesivas etapas para describir la eliminación de compuestos orgánicos. El paso uno sugiere un crecimiento de poros en la superficie del compacto que se propagan al interior durante el proceso. Los pasos dos y tres el quemado del compuesto y su posterior evaporación, el paso cuatro su difusión hacia la superficie del compacto a través de los poros y finalmente el paso quinto que sería su retirada de la superficie por medio de una corriente de gas inerte.

7.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

El objetivo de los ensayos térmicos llevados a cabo fue el de intentar explicar, a la vez que relacionar, el comportamiento de muestras de pequeño tamaño sometidas a condiciones muy controladas (como las del horno de análisis térmico) con los resultados obtenidos para muestras de tamaño mucho mayor (probetas de flexión), en condiciones similares, pero sometidas a una incertidumbre mayor como se da en el caso de utilizar un horno convencional de sinterización.

7.2.1. Análisis térmico.

Se estudió la reacción de las muestras consolidadas durante el calentamiento mediante ensayos simultáneos de análisis térmico diferencial (DTA) y termogravimetría (TGA) que dieron una idea sobre las posibles reacciones ocurridas con la temperatura, transformaciones de fases, ganancia en peso y eliminación de compuestos orgánicos en forma de gas. Para ello se escogieron probetas con diferentes composiciones metal-almidón ya consolidadas y se contrastaron con el comportamiento de una muestra metálica compactada isostáticamente, sin componente orgánico. Para el acero M2 se eligieron las composiciones 50-3,5/ 50-5/ 55-1,5/ 55-5/ 60-3,5 y para el acero T15 las composiciones 50-5/ 55-5 y 60-1,5. Los ensayos se realizaron hasta 600 °C con calentamiento uniforme a 5°C/min empleando atmósfera de N_2-5H_2 y de argón. El aparato utilizado fue una termobalanza STA 409, Netzsch Thermische Analyse (Alemania).

Por el mismo procedimiento se evaluó el comportamiento de los compuestos orgánicos sin la presencia de polvo metálico, siguiendo un ciclo hasta 500°C, 5°C/min en atmósfera de N_2-5H_2 .

Además se llevaron a cabo ensayos de espectrometría de masas que ayudaron a determinar la identidad de los gases evaporados de las muestras durante el calentamiento. Se tomaron dos muestras, una de cada acero, consolidadas con 55% polvo metálico y 5% almidón en el caso del acero M2 y 60% de polvo y 3,5% almidón para el acero T15. El ensayo se llevó a cabo en el Institut für Festkörperanalytik und Strukturforschung (Dresden, Alemania) y el equipo utilizado una balanza STA 449 JUPITER, Netzsch Thermische Analyse (Alemania) acoplada a un QMS PRISMA, Balzers-Pfeiffer (Alemania). Las condiciones del ensayo fueron un calentamiento hasta 900°C con velocidad, en este caso, de 10°C/min y empleando atmósfera de argón.

7.2.2. Evaluación de los ciclos de eliminación propuestos.

En la segunda parte de la investigación se llevaron a cabo experimentos con probetas convencionales en horno de atmósfera para completar los datos obtenidos con el análisis térmico. Para ello se llevaron a cabo diferentes ciclos y se evaluaron los contenidos en carbono y oxígeno como una forma de comparar la evolución sufrida por los compuestos orgánicos durante el proceso de análisis térmico.

Para evaluar el grado de eliminación por vía térmica de los compuestos orgánicos se empleó un horno de atmósfera controlada Carbolite en presencia de tres atmósferas diferentes, N_2-5H_2 , argón e hidrógeno, así como dos temperaturas, 450 y 600°C y dos tiempos de meseta, 30 y 180 minutos. La velocidad de calentamiento fue de 5°C/min para todas las muestras. Pero, con el fin de observar el efecto de la velocidad en la eliminación de los polímeros, fenómeno que tiene una gran influencia en el moldeo por inyección de materiales pulvimetalúrgicos, se llevó a cabo un experimento, sólo para el acero T15, a 450°C con 30 minutos de meseta y en atmósfera de N_2-5H_2 empleando como velocidad de calentamiento 1°C/min.

Para la determinación de la cantidad de carbono y oxígeno tras la eliminación térmica se emplearon un equipo CS 200 Leco (EE.UU) para el análisis de carbono y un TC-436/EF-400 Leco (EE.UU) para el de oxígeno. Estos datos se compararon con los obtenidos para las muestras en verde así como del polvo base.

7.2.3. Evaluación de los compactos en marrón.

Para observar la homogeneidad y las posibles grietas o huecos dejados por los polímeros tras ser eliminados, se llevaron a cabo cortes transversales en varias de las probetas y se observaron al microscopio electrónico de barrido sin pulir, tal y como el corte dejó la superficie.

7.3. EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS.

7.3.1. Ensayos de análisis térmico diferencial y termogravimetría.

7.3.1.1. Ensayos de DTA/TGA simultáneos para los compuestos orgánicos.

Los análisis térmicos llevados a cabo comenzaron por la caracterización de los polímeros presentes en las mezclas, el almidón y la goma de xantano. Para ello se estudió la influencia de la temperatura en la degradación de ambos compuestos orgánicos sin la presencia de ningún otro elemento.

La figura 7.1 muestra la pérdida en peso que ambos compuestos sufren con el aumento de la temperatura obtenidos por termogravimetría. Vienen indicadas las temperaturas a las que se observa alguna variación en el peso.

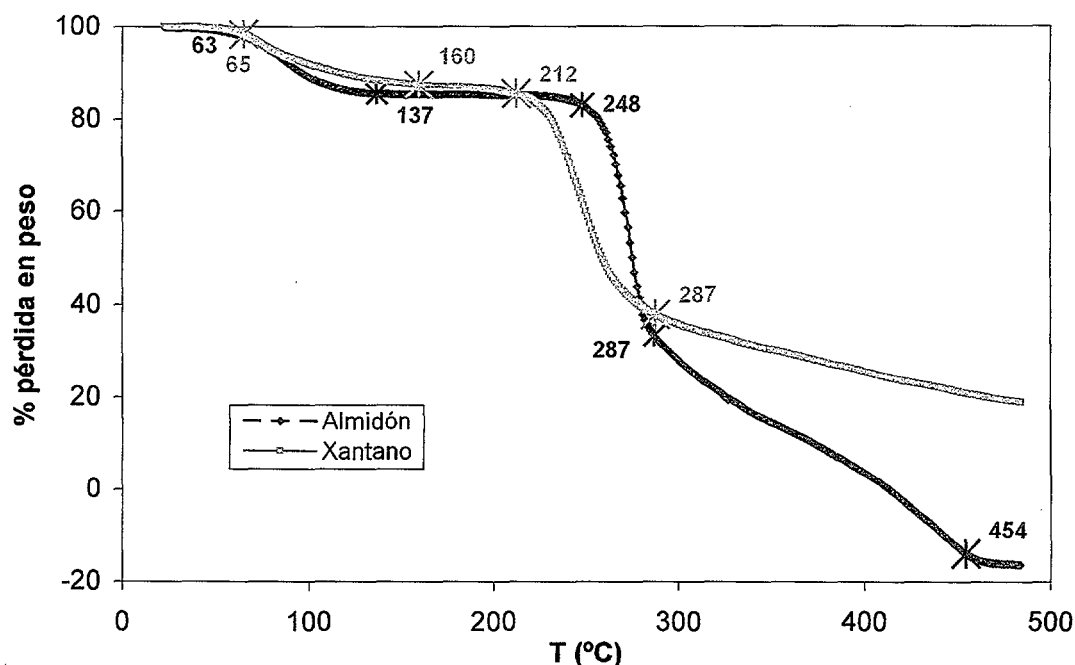


Figura 7.1. Evaluación de la pérdida en peso con la temperatura sufrida por el almidón y la goma de xantano.

El hecho de que en el caso del almidón se siga perdiendo peso una vez llegados al cero puede ser debido a que, tras su calentamiento y evaporación el polímero tiene tendencia a redepositarse sobre el crisol de referencia lo cual supone un aumento en la masa final con respecto a la inicial.

La degradación del almidón se lleva a cabo en tres etapas. Una primera, que ocurre entre 63 y 138°C donde se pierde un 15% de la masa, una segunda, entre 248 y 287 °C donde se pierde aproximadamente un 50% del polímero y la tercera, que comienza inmediatamente después y se desarrolla entre 287 y 454 °C. En ella se pierde el 35% restante y comienza a redepositarse el polímero presente en fase vapor sobre el crisol de referencia.

A tenor de los resultados obtenidos, la eliminación del almidón se habrá completado alrededor de 400°C. En la bibliografía se establece que, por encima de 200°C el almidón puro calentado en seco se carboniza ²⁰.

En el caso de la goma de xantano, la degradación se produce también en tres etapas, una primera entre 65 y 160 °C donde se pierde un 15% de la masa, y una segunda entre 212 y 287°C con un 47,5% de pérdida de polímero. A partir de este punto continua eliminándose polímero, otro 17,5% hasta llegar a estabilizarse en el 20% aproximadamente. Este residuo obtenido puede deberse a que, según las especificaciones técnicas, el producto no funde ²¹. Este fenómeno puede ser debido también a que se produce una carbonización del compuesto orgánico, al igual que sucede con el almidón.

En general, para los dos polímeros suceden reacciones similares. Sobre todo es importante destacar que la primera de ellas, entre los 65 y los 160°C aproximadamente, puede deberse a una pérdida en agua, ya que, por su propia naturaleza, ambos polímeros se asocian a una cierta higroscopicidad.

7.3.1.2. Ensayos de TGA para las mezclas polímero-metal en atmósfera de N₂-5H₂.

Los ensayos realizados para las mezclas polímero-metal tuvieron como objeto el diseño de un ciclo de eliminación de los compuestos orgánicos. Para ello fue necesario observar el comportamiento de los polímeros en presencia del metal, en forma de una pieza consolidada.

La figura 7.2 muestra el comportamiento de varias mezclas de acero M2 y almidón en distintas proporciones y en la tabla VII.1 se recogen los valores de temperatura a los que ocurren los cambios para cada mezcla. En ella se indica además el porcentaje en peso de compuesto orgánico presente en cada muestra.

La muestra compactada experimenta desde el principio una ganancia en peso, mientras que en las mezclas primero se elimina el polímero y posteriormente comienza la ganancia en peso, a distintas temperaturas. Tratando de relacionar dichos resultados con los obtenidos para los compuestos orgánicos puros, no se observa en ninguna de las mezclas una reacción entre los 65 y 160°C como

la reflejada en el TGA de la figura 7.1 lo que puede corroborar la hipótesis de que efectivamente existe un cierto carácter higroscópico en los compuestos puros que no se presenta una vez están combinados formando la estructura rígida. La pérdida de agua que no está atrapada en la red del almidón en las probetas consolidadas se da fundamentalmente durante el secado posterior al conformado, antes de someter a las muestras a ningún tratamiento térmico.

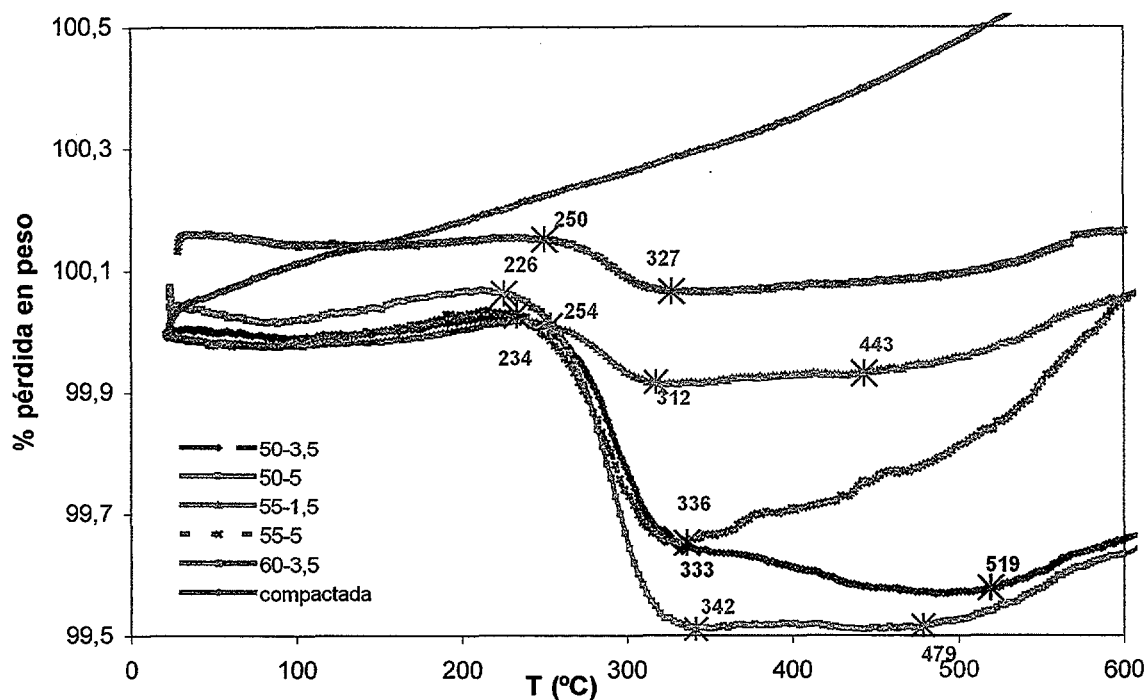


Figura 7.2. Pérdida en peso (TGA) sufrida por las diferentes mezclas de acero M2.

Sí que se observa en cambio que las temperaturas de comienzo de la pérdida en peso se encuentran todas entre 212 y 248°C momento en el que se produce según el TGA de la figura 7.1, la eliminación masiva de los compuestos orgánicos puros. El hecho de que dichas temperaturas sean intermedias significa un ligero retraso en la eliminación de la goma de xantano y un adelanto en la del almidón, es decir una interacción entre los dos polímeros.

Tabla VII.1. Valores de temperaturas para el acero M2: inicio y final de la eliminación de los polímeros y comienzo de la ganancia en peso.

Tipo de mezcla	%peso orgánicos	T ^a inicio (°C)	T ^a final (°C)	T ^a gan. (°C)
50-3,5	0,88	234	333	519
50-5	1,13	226	342	479
55-1,5	0,44	254	312	443
55-5	0,93	234	336	336
60-3,5	0,60	250	327	327

Observando el comportamiento de las mezclas al mantener constante la cantidad de polvo y variar el contenido en almidón se puede deducir que la temperatura de inicio de la eliminación disminuye conforme aumenta la cantidad de polímero. En el caso del 50% en volumen de polvo, con 3,5 y 5% en volumen de almidón la diferencia entre las temperaturas de inicio de eliminación es de 8°C. En cambio, para el 55% de polvo y contenidos de 1,5 y 5% de almidón, esta diferencia es de 20°C. Esto es signo indicativo de que la menor presencia de polímero dificulta su eliminación lo cual puede ser debido a que, según el modelo propuesto por Angermann y col.¹⁸, la formación de canales en la superficie se retrase de alguna forma y complique la salida al exterior de los polímeros evaporados.

Si se comparan las cantidades de polvo manteniéndose constante la cantidad de almidón se observa que el aumento de polvo, tanto en el caso del 50-5/ 55-5 como en el del 50-3,5/ 60-3,5 implica un aumento en la temperatura de comienzo de la eliminación. Parece lógico pensar que la mayor presencia de polvo dificulta la evaporación y salida al exterior de los polímeros.

Las temperaturas a las cuales la eliminación finaliza son, en cambio muy similares para el caso del 50% de polvo y de 10°C de diferencia para el caso del 55%. El hecho de que la cantidad de polímero a eliminar sea mayor para el caso del 55-5 frente al 55-1,5 puede ser la causa de esta diferencia de temperaturas. Todas ellas son mayores de 287°C momento en el cual el almidón se ha eliminado en su totalidad (ver figura 7.1).

Con respecto a la temperatura a la que las muestras comienzan a ganar peso, se observa un descenso conforme aumenta la cantidad de sólidos. Podría decirse por tanto que, en general, la presencia de más polvo acelera el proceso de ganancia en peso tal y como sucede con la muestra metálica compactada isostáticamente. También se observa que el comienzo de la ganancia en peso para el caso de las mezclas con mayor cantidad de polvo comienza a producirse casi simultáneamente tras el final de la eliminación, sin la transición que se detecta en las muestras con un menor contenido en polvo. Parece, por tanto, que el proceso de ganancia en peso se ve frenado por la presencia de los compuestos orgánicos ya que sin ellos la muestra comienza a ganar peso casi inmediatamente después del comienzo del experimento. Esto podría deberse a la alta superficie específica que presenta el polvo (ver capítulo 4), lo cual favorece su actividad y eso, unido a un tamaño de partícula muy pequeño que dificultará una distribución homogénea en el crisol, podría facilitar la reacción de algunos elementos con la atmósfera o entre ellos y la consecuente ganancia en peso.

Para el acero T15 los resultados obtenidos fueron similares a los del acero M2. La figura 7.3 muestra varias mezclas de acero con diferentes porcentajes en volumen de sólidos y de almidón. La muestra compactada comenzó a ganar peso prácticamente desde el principio.

En la tabla VII.2 se muestran las temperaturas que corresponden al inicio y al final de la eliminación de los compuestos orgánicos, así como la de comienzo de la posterior ganancia en peso.

La comparación entre las mezclas 50-5 y 55-5 muestra como, conforme aumenta el contenido en polvo para la misma cantidad de almidón, la temperatura de comienzo de la eliminación es mayor. Si además se compara dicha temperatura para los distintos porcentajes de polvo, se observa que ésta aumenta al aumentar el contenido en polvo, tal y como ya ocurrió para el acero M2.

Las semejanzas en el comportamiento de ambos aceros acaban aquí. Tanto para la temperatura a la que finaliza la mayor parte de la eliminación polimérica como aquella a la que comienza la ganancia en peso siguen tendencias opuestas en ambos aceros. La temperatura de final de la eliminación es similar para las muestras 50-5 y 55-5 y está unos 15-20 °C por encima para la 60-1,5. Se observa que con el aumento del porcentaje de polvo dicha temperatura aumenta, en lugar de disminuir como en el caso del acero M2. Análogo comportamiento se observa para la temperatura de comienzo de la ganancia en peso. Para las muestras 50-5 y 55-5 esta es de 422 y 476°C respectivamente y para la muestra 60-1,5 es de 491°C. De nuevo aumenta con el contenido en polvo y de nuevo esta tendencia es contraria a la observada en el acero M2.

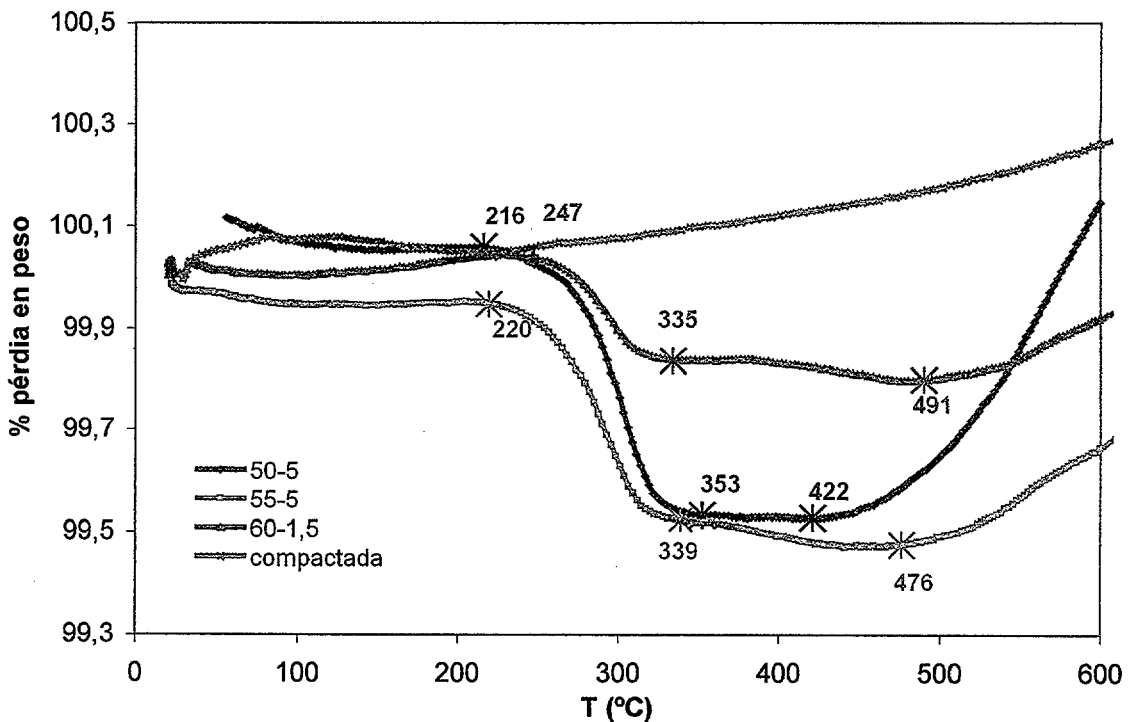


Figura 7.3. Pérdida en peso sufrida por las diferentes mezclas de acero T15.

Con objeto de establecer y analizar las semejanzas y diferencias en el comportamiento de ambos aceros se calcularon los porcentajes de compuesto orgánico eliminado a partir de la cantidad inicial adicionada y lo que ha sido eliminado durante el proceso, ver tabla VII.3.

Si se comparan los dos aceros entre si, se observa que la eliminación ha sido igual de efectiva cuando la cantidad de polvo era menor y ha ido disminuyendo en efectividad para el acero M2 conforme aumenta la cantidad de sólidos. Así para la mezcla 55-5 la eficacia del método ha sido un 15% mayor para el acero T15.

Estas diferencias se hacen más evidentes si se compara la eliminación cuando se tiene un 60% en volumen de polvo; mientras que para el acero M2 con un 3,5% en volumen de almidón sólo se ha conseguido eliminar el 14,5%, para el acero T15 y aún cuando la desaparición del polímero es más difícil cuando éste se encuentra en pequeña cantidad, se consigue eliminar un 42,5% para un 1,5% volumen de almidón.

Tabla VII.2. Valores de temperaturas para el acero T15: inicio y final de la eliminación de los polímeros y comienzo de la ganancia en peso.

Tipo de mezcla	% peso orgánicos	Tª inicio (°C)	Tª final (°C)	Tª gan. (°C)
50-5	1,09	216	335	422
55-5	0,90	220	339	476
60-1,5	0,34	247	353	491

Tabla VII.3. Porcentaje en peso de compuesto orgánico eliminado según el análisis térmico.

Tipos de mezcla	M2 %	T15 %
50-3,5	51	
50-5	49	48
55-1,5	22	
55-5	40,5	53
60-1,5		42,5
60-3,5	14,5	

Si se hace una recopilación de los datos obtenidos, se puede observar que el comportamiento del acero T15 fue más favorable en términos, tanto de mayores porcentajes de polímero eliminado, como de temperaturas más tardías de comienzo de la ganancia en peso sufrida por las muestras. Esto puede deberse fundamentalmente a las diferencias en la superficie específica presentadas por los dos aceros. Que ésta sea mayor en el caso del acero T15 puede ayudar a comprender el hecho de que las reacciones de eliminación estén más favorecidas frente al acero M2. Además, la presencia de más de oxígeno en el polvo de partida, también puede facilitar la salida del polímero

transformado en CO_2 . Por último, tanto la superficie específica como el porcentaje de dispersante empleado en las mezclas pueden ser los causantes de estas diferencias en el comportamiento de ambos aceros. Sin embargo, sin un estudio detallado de la química superficial de cada acero no es posible establecer hasta qué punto llega esta influencia.

El pequeño tamaño de las piezas empleadas así como la cantidad de compuestos orgánicos adicionados, mínima en alguno de los casos, pueden considerarse responsables de los bajos porcentajes de eliminación durante el ensayo de muestras como las 55-1,5 y 60-3,5 del acero M2.

7.3.1.3. Ensayos de TGA para las mezclas polímero-metal en atmósfera de argón.

Con el objeto de determinar la influencia de la atmósfera en el desarrollo de la operación de eliminación, se llevaron a cabo dos ensayos en atmósfera de argón, uno para el acero M2 y otro para el acero T15. No se apreciaron variaciones significativas entre el comportamiento de ambos por lo que sólo se va a incluir el resultado obtenido para el acero M2.

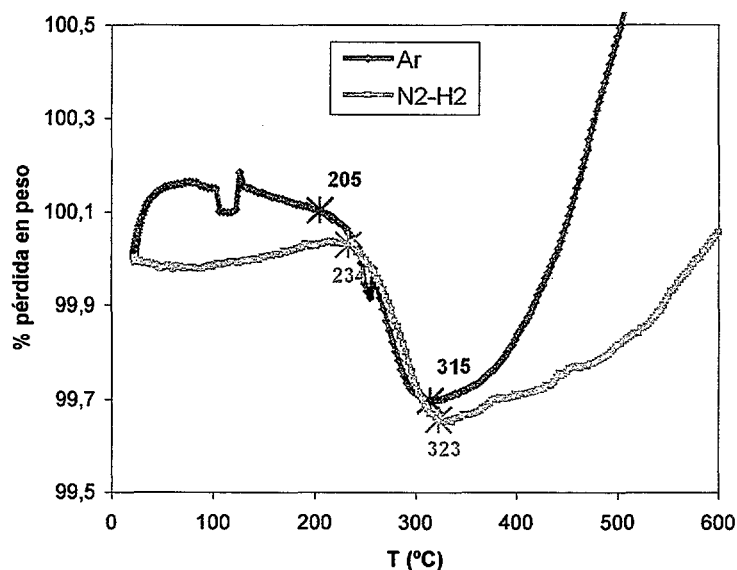


Figura 7.4 Comparación de la pérdida en peso sufrida por el acero M2, composición 55-5 en atmósfera de argón y de $\text{N}_2\text{-5H}_2$.

La figura 7.4 muestra una comparación entre la misma mezcla de acero M2 con una composición de 55-5 en ambas atmósferas, argón y $\text{N}_2\text{-5H}_2$. En la figura se observa que la eliminación se produjo de forma muy similar. En atmósfera de $\text{N}_2\text{-5H}_2$ comenzó algo más tarde, 234°C frente a los 205°C de la atmósfera de argón. El comportamiento de la muestra en ambas atmósferas siguió el mismo patrón, comienzo

de la ganancia en peso prácticamente al acabar la eliminación y quizá algo más efectiva para la atmósfera de argón, con un 44% en peso de eliminación frente al 40% de la de nitrógeno-hidrógeno. Pero en general no podría hablarse de grandes diferencias entre ambas.

El conjunto de análisis llevados a cabo permite concluir que la eliminación total de los compuestos orgánicos, tanto en atmósfera ligeramente reductora como inerte, no fue posible. Es necesario buscar las razones en la naturaleza misma del proceso.

En primer lugar hay que tener en cuenta que la muestra, una vez consolidada, lleva aparejada una cantidad de carbono y oxígeno adicional al polvo de partida, que en cierta manera puede estar dificultando la eliminación mediante la formación de otros productos de deshecho. Además, incluso en argón es posible que la presión parcial de oxígeno sea lo suficientemente alta como para favorecer la oxidación de las muestras, especialmente por la presencia de una cantidad importante de cromo (ver composición de los aceros, capítulo 4). Este elemento es especialmente sensible a la oxidación y necesita una presión parcial de oxígeno muy baja para que el fenómeno ocurra¹⁴

En segundo lugar, también es posible que la eliminación total de los compuestos no se produzca debido a la naturaleza de las interacciones que se crean entre partículas. Según Tynová y col.²² el fenómeno de hinchamiento del almidón, responsable de la formación del cuerpo rígido, es una respuesta a la presión osmótica. Cuando el agua entra en la pared celular de un grano de almidón se produce la gelificación de éste y las regiones cristalinas de amilopectina se convierten en estructuras amorfas donde el agua permanece atrapada. Este complejo proceso unido al hecho de que existe gran cantidad de polvo, aproximadamente el 99% en peso que rodea al polímero pueden ser las causas de que no se dé la desaparición completa del polímero, ni aun en presencia de atmósfera reductora.

En tercer lugar sería posible que la presencia de tan poca cantidad de polímero no favoreciera la formación de canales que permitieran su salida al exterior desde el interior de la muestra, según el modelo que proponen Angermann y col.¹⁸. También se ha observado, mediante los análisis térmicos de los compuestos orgánicos puros, que ambos se carbonizan con el aumento de la temperatura, hecho que puede dificultar su salida al exterior pero sobre todo su posterior arrastre con el flujo de gas.

7.3.1.4. Espectrometría de masas asociada a TGA.

Con el objeto de arrojar algo más de luz sobre la naturaleza de las reacciones que se producen en el interior de las muestras durante el proceso de calentamiento, se llevaron a cabo ensayos de TGA de las mismas características que los anteriores pero acoplado un espectrómetro de masas, capaz de analizar los gases emitidos durante el proceso.

La figura 7.5 muestra el comportamiento de la mezcla de acero M2 con 55% de polvo y 5% de almidón. Es posible detectar la conexión entre los cambios en el peso del compuesto y el aumento de la temperatura. El TGA señaló dos pasos en la pérdida en peso de la muestra que se pueden interpretar, con precaución, utilizando la señal QMS. Por encima de 500°C existe un incremento ligero de la masa, que podría ser oxidación incluso en una atmósfera de argón como la utilizada, del 99,999% de pureza.

En la figura 7.6 aparece reflejado el comportamiento de la mezcla de acero T15 60-3,5 que básicamente se corresponde con el encontrado para el acero M2.

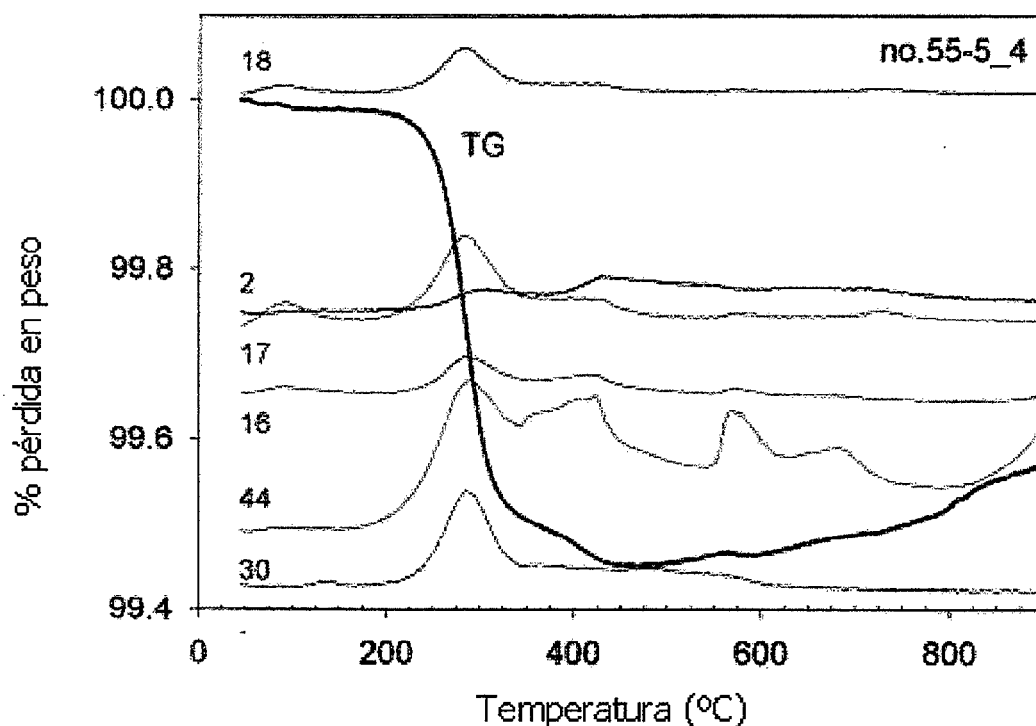


Figura 7.5. Espectrometría de masas obtenida para el acero M2 con una composición 55-5.

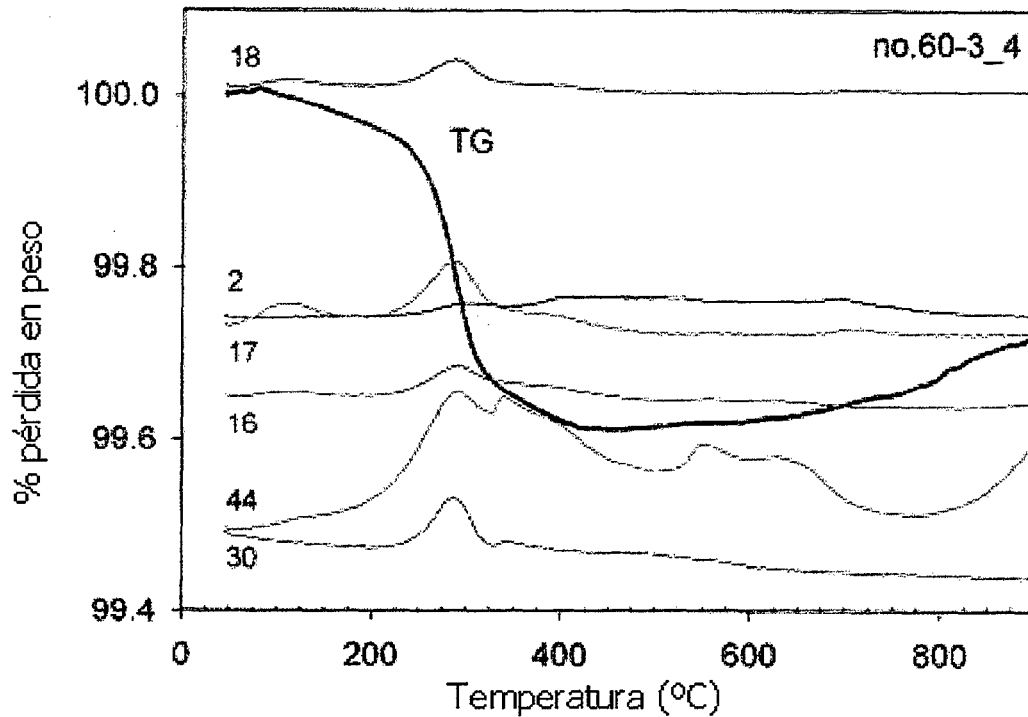


Figura 7.6. Espectrometría de masas obtenida para el acero T15 con una composición 60-3,5.

La tabla VII.4 resume el significado de los números que aparecen en las gráficas 7.5 y 7.6 y que corresponden a las reacciones de los gases que se han evaporado durante el proceso.

Tabla VII.4. Reacciones que ocurren durante el proceso de calentamiento.

Masa atómica (nº)	Especies	Interpretación
2	H_2^+	-H
16	O^+, CH_4^+	
17	OH^+	$H_2O, -OH, -CH$
18	H_2O^+	
30	$C_2H_6^+$	-CH
44	CO_2	- CO_2

El comportamiento de ambos aceros fue idéntico teniendo en cuenta su mecanismo de reacción térmica, el comportamiento durante la detección y el tipo de gases que formaron parte de los productos de reacción. Así los datos obtenidos se podrían resumir en:

1. Eliminación de agua (curva 17) alrededor de 100°C. Dicha eliminación es muy ligera; como ya ha sido mencionado, la mayor parte del agua no combinada con los compuestos orgánicos ha desaparecido durante el secado de las muestras tras el conformado mientras que la que constituye parte del gel será eliminada a la par que éste alrededor de 280°C.
2. Descomposición de los componentes orgánicos (curvas 2, 16, 17, 18, 30 y 44) empezando a 260°C hasta aproximadamente 340°C con una pérdida en peso del 0,45% para la muestra de acero M2 y entre 0,12-0,36% (con mucha mayor desviación) para el acero T15.
3. Eliminación por evaporación de los compuestos orgánicos (curvas 2, 16, 17 y 44 para el acero M2 y curvas 16, 17 y 44 para el T15) empezando a 380°C hasta aproximadamente 450°C con entre un 0,04-0,06% de pérdida en peso.
4. Por encima de 500°C hasta 700°C se obtuvieron posiblemente productos de desecho (curvas 2 y 44).

7.3.1.5. Ensayos de DTA para las mezclas polímero-metal en atmósfera de N_2-5H_2 .

El análisis térmico diferencial ha sido útil a la hora de interpretar las posibles reacciones de ganancia en peso o eliminación de compuestos orgánicos.

La figura 7.7 muestra los DTAs obtenidos para el acero M2 en las diferentes composiciones en las que fue evaluado. Se observa claramente la presencia de dos picos exotérmicos, que se encuentran, el primero alrededor de 380°C y el segundo aproximadamente a 430°C, temperaturas que se repiten para todas las composiciones. Esto indica que ocurren dos reacciones, que en principio, podrían ser debidas a la presencia de compuestos orgánicos, máxime teniendo en cuenta que no aparecen picos bien definidos en el DTA del acero base.

La figura 7.8 muestra el análisis térmico obtenido para el acero T15, también para las distintas composiciones analizadas con anterioridad. Los resultados son muy similares a los obtenidos con el acero M2, aparecen dos picos exotérmicos, el primero alrededor de 380°C y el segundo hacia 435°C, lo que lleva a pensar que ambos aceros tienen las mismas reacciones a dichas temperaturas. Este puede ser un indicio claro de que se trata de reacciones que se deben a la presencia de los compuestos orgánicos. Incluso es posible atribuir la segunda reacción ocurrida a 430° con la observada para el almidón alrededor de 450°C, ver figura 7.1.

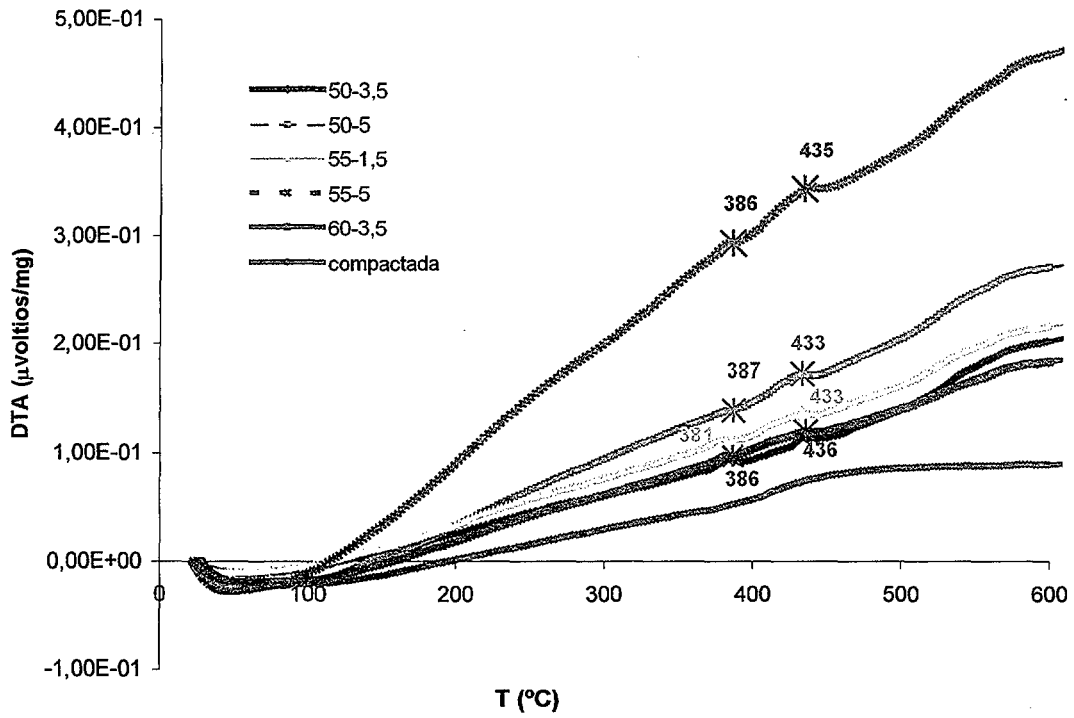


Figura 7.7. Análisis térmico diferencial obtenido para las diferentes composiciones de acero M2.

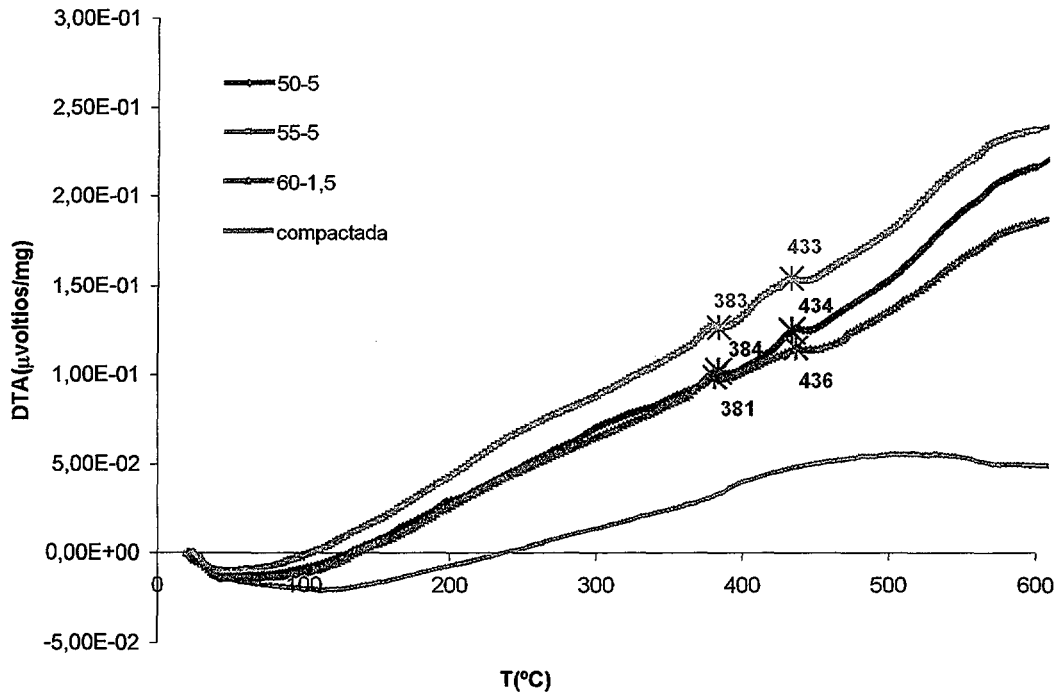


Figura 7.8. Análisis térmico diferencial obtenido para las diferentes composiciones del acero T15.

7.3.2. Análisis de carbono y oxígeno durante la eliminación de orgánicos.

Los parámetros que se han utilizado para determinar la eficacia del proceso de eliminación térmica de los compuestos orgánicos han sido los contenidos en carbono y en oxígeno de las muestras antes y después de ser sometidas al ciclo.

La presentación de estos resultados se llevará a cabo mostrando en cada gráfica el comportamiento de las muestras frente a diferentes atmósferas a un tiempo y temperatura determinados. El criterio seguido para elegir el tiempo de análisis se tomó de la bibliografía, siendo treinta minutos un tiempo comúnmente empleado en este proceso por otros autores^{23,24}. Para observar la influencia del tiempo se compararon estos resultados con los obtenidos para ciento ochenta minutos.

La elección de las temperaturas se llevó a cabo en base a los resultados obtenidos en el análisis térmico. De acuerdo con éste, a 450°C la eliminación del porcentaje de compuesto orgánico que es posible, ya ha finalizado y, aproximadamente a 600°C, las muestras comienzan a ganar o ya están ganando peso. A todo esto se añaden piezas mayores que las empleadas en el análisis térmico y la presencia de un gas que circula en continuo sobre las muestras que no se encuentran en un crisol.

Las tres atmósferas elegidas implican una atmósfera inerte, argón, una con capacidad reductora media, N_2-5H_2 y una última totalmente reductora, H_2 puro.

7.3.2.1. Resultados obtenidos para el acero M2.

La figura 7.9 muestra el comportamiento de las mezclas sometidas a 450°C durante 30 minutos. En primer lugar, es necesario destacar que ninguna de las atmósferas eliminó por completo el contenido en orgánicos, lo cual está en consonancia con los resultados obtenidos en el análisis térmico. En general, el mejor resultado se obtuvo para las probetas tratadas en hidrógeno puro, pero las diferencias no fueron significativas. Si se observan cuidadosamente los contenidos de carbono dejados para cada una de las atmósferas cuando se mantiene constante la cantidad de almidón, el resultado apenas si varía. Esto significa que, en horno, la cantidad de polvo no influye prácticamente en la cantidad de carbono residual que queda tras el ciclo. Las diferencias entre las atmósferas de argón y N_2-5H_2 son poco significativas salvo comentar que en general, es el argón el que muestra valores finales ligeramente inferiores en cuanto al contenido en carbono.

Las figuras 7.10, 7.11 y 7.12 indican los resultados obtenidos cuando las muestras fueron sometidas a 450°C durante 180 minutos, 600°C durante 30 minutos y 600°C durante 180 minutos respectivamente.

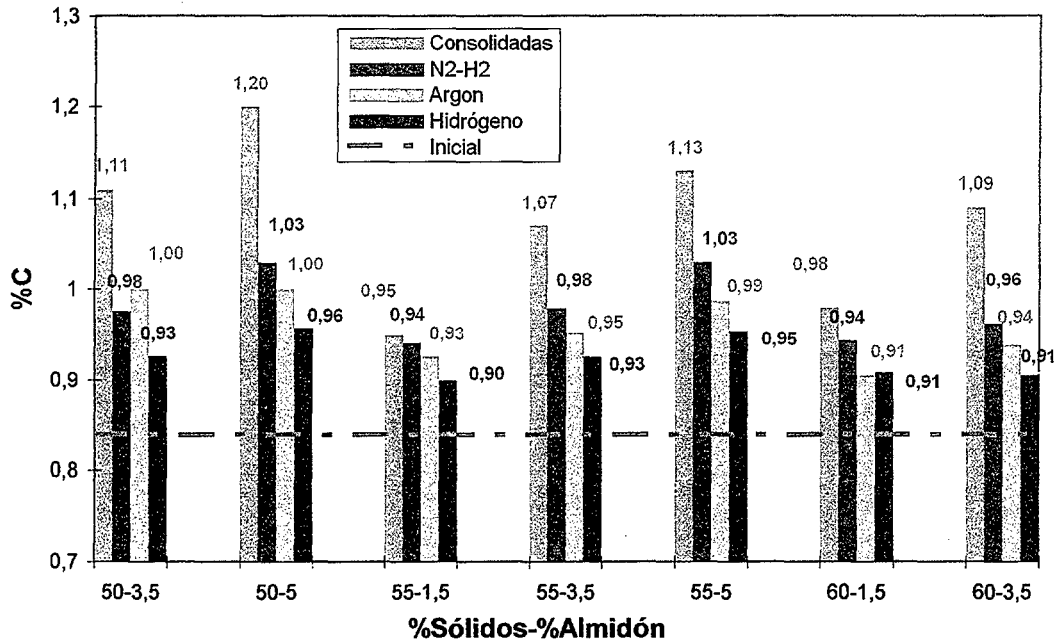


Figura 7.9. Contenido en carbono de las muestras sometidas a 450°C durante 30 minutos en diferentes atmósferas. Comparación con el contenido inicial del polvo y de las muestras en verde.

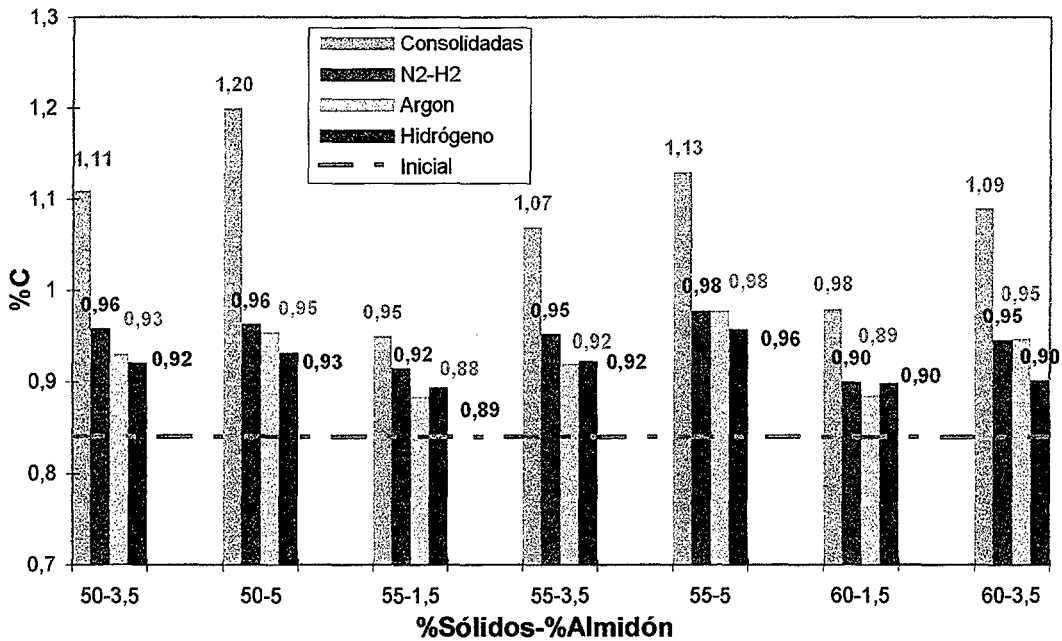


Figura 7.10. Contenido en carbono de las muestras sometidas a 450°C durante 180 minutos en diferentes atmósferas. Comparación con el contenido inicial del polvo y de las muestras en verde.

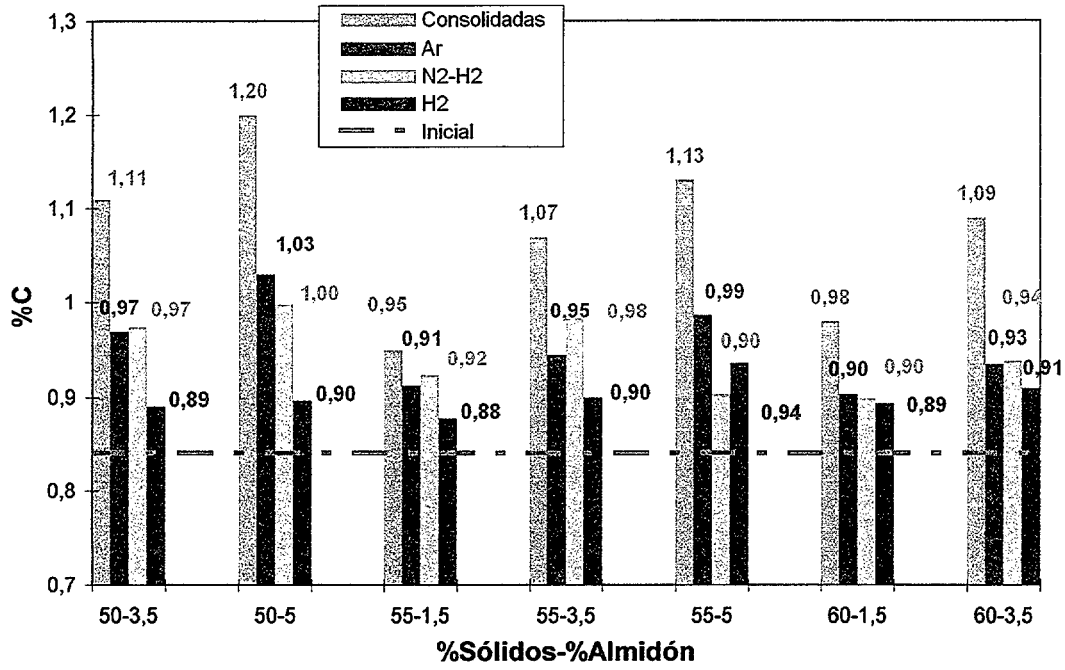


Figura 7.11. Contenido en carbono de las muestras sometidas a 600°C durante 30 minutos en diferentes atmósferas. Comparación con el contenido inicial del polvo y de las muestras en verde.

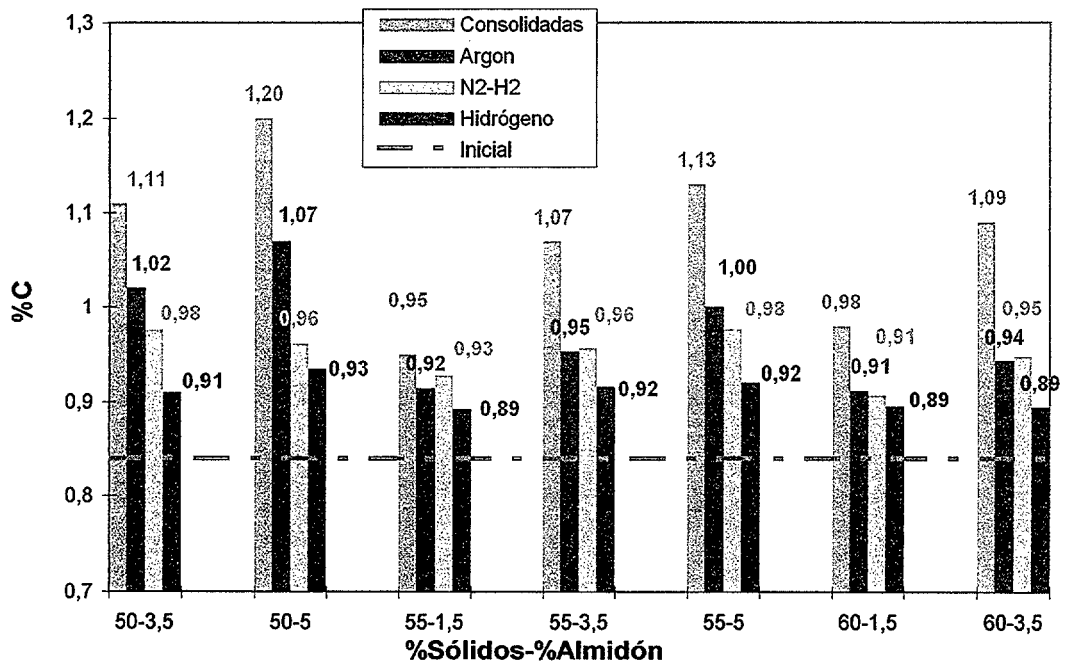


Figura 7.12. Contenido en carbono de las muestras sometidas a 600°C durante 180 minutos en diferentes atmósferas. Comparación con el contenido inicial del polvo y de las muestras en verde.

Aunque como ya se ha apuntado las diferencias son, en general pequeñas, es interesante hacer notar que a 450°C la eliminación se ve favorecida por el aumento de tiempo, es decir, mejora a 180 minutos con respecto a 30, aunque las diferencias son poco significativas. En cambio a 600°C ocurre el efecto contrario, el tiempo tiene una influencia negativa en el proceso de eliminación, se elimina más carbono a 30 minutos que a 180°C. Con respecto a las temperaturas, la eliminación aumenta con ésta, es decir, se elimina más carbono a 600°C que a 450°C. Esto significa, a tenor de los datos obtenidos, que el ciclo de eliminación más adecuado para el acero M2 podría llevarse a cabo a 600°C durante 30 minutos y en cualquier atmósfera. Aún así, es necesario tener en cuenta el factor de la ganancia en peso mostrado en los TGAs y que comienza para todas las muestras después de 450°C y antes de 600°C. Por ello, un ciclo a 450°C durante 30 minutos, dado que la influencia del tiempo es pequeña, también debe considerarse susceptible de ser empleado.

En general es importante destacar que las diferencias entre todos los factores tenidos en cuenta son poco significativas en número, dado la poca cantidad de carbono procedente de los compuestos orgánicos que contienen las muestras.

Con respecto al contenido en oxígeno, el resultado más significativo de la eliminación en horno se dio en cuanto a valores. Las diferencias en la actuación de la atmósfera son mucho más patentes que en el caso del contenido en carbono, ver figura 7.13.

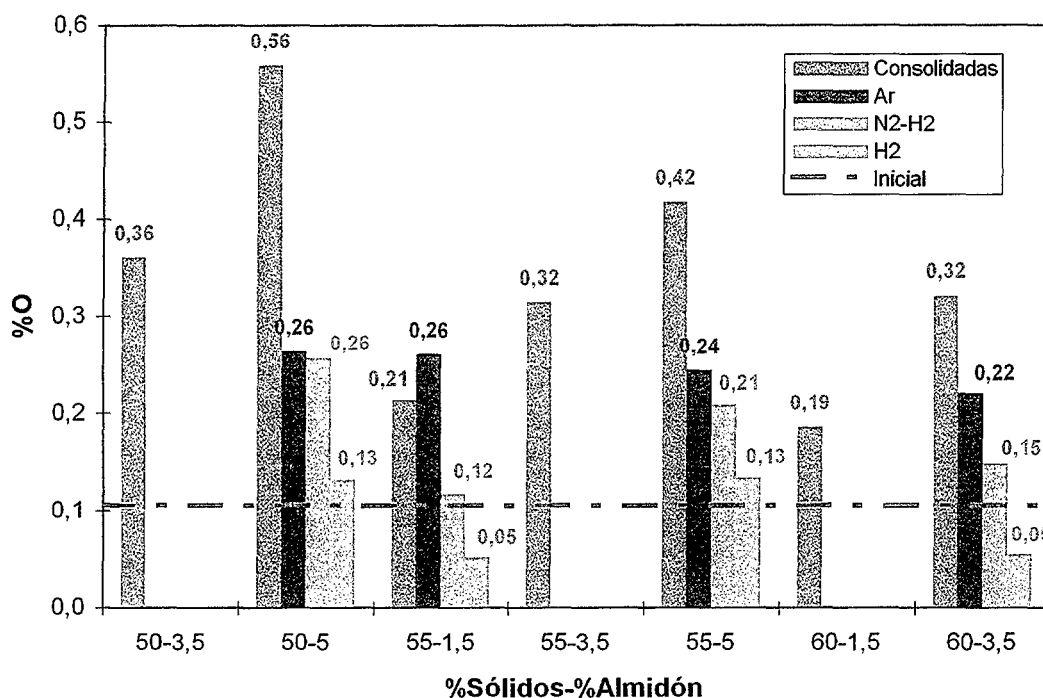


Figura 7.23. Contenido en oxígeno de las muestras de acero M2 sometidas a 450°C durante 30 minutos. Comparación con el contenido inicial del polvo y de las muestras en verde.

Conviene llamar la atención sobre el aumento en el contenido en oxígeno que presentan las muestras tras la consolidación con respecto al polvo inicial. Aquí, la actuación de las atmósferas de nitrógeno-hidrógeno y de argón es muy positiva reduciendo a prácticamente la mitad en casi todos los casos dicho contenido. Sin embargo, es en la atmósfera de hidrógeno puro donde se aprecia verdaderamente el poder reductor de este elemento. El contenido en oxígeno tras el ciclo térmico es incluso reducido por debajo de los contenidos iniciales del polvo. Este factor será decisivo a la hora del siguiente paso, la sinterización. Cuanto menos oxígeno esté presente menos carbono tomará durante la sinterización quitándose al acero.

7.3.2.2. Resultados obtenidos para el acero T15.

a) *Influencia del tiempo de meseta, temperatura y atmósfera.*

El comportamiento del acero T15 fue básicamente igual al del M2. La eliminación se produjo por los mismos cauces y los resultados obtenidos fueron muy similares. Así las tablas VII.6 y VII.7 muestran un resumen de los datos obtenidos para las diferentes atmósferas.

Tabla VII.6. Contenido en carbono (%) para las muestras sometidas a 450°C durante 30 y 180 minutos. El contenido inicial del polvo es de 1,500%

Muestras	Consolidadas	30 min			180 min		
		N ₂ -5H ₂	Argón	H ₂	N ₂ -5H ₂	Argón	H ₂
50-3,5	1,720	1,610	1,580	1,538	1,570	1,560	1,527
50-5	1,820	1,630	1,600	1,547	1,590	1,540	1,538
55-1,5	1,560	1,550	1,530	1,522	1,540	1,490	1,516
55-3,5	1,680	1,610	1,560	1,524	1,570	1,500	1,522
55-5	1,770	1,710	1,590	1,534	1,600	1,540	1,535
60-1,5	1,630	1,550	1,520	1,517	1,510	1,500	1,517
60-3,5	1,730	1,540	1,540	1,531	1,550	1,530	1,525

En el caso del acero T15, existe diferencia entre el comportamiento de las atmósferas de argón y de N₂-5H₂. Mientras que a 450°C el argón elimina más carbono, tal y como sucedió para el caso de acero M2, a 600°C tanto para 30 como para 180 minutos, fueron las muestras tratadas en atmósfera de N₂-5H₂ las que presentaron el contenido más bajo en carbono. En general se cumple la misma tendencia que para el acero M2, el empleo de atmósfera de hidrógeno favorece la eliminación, a 450°C los tiempos largos favorecen la pérdida de carbono y para 600°C la influencia del tiempo es muy pequeña, ambos presentan un resultado muy similar.

Tabla VII.7. Contenido en carbono (%) para las muestras sometidas a 600°C durante 30 y 180 minutos. El contenido inicial del polvo es de 1,500%

Muestras	Consolidadas	30 min			180 min		
		N ₂ -5H ₂	Argón	H ₂	N ₂ -5H ₂	Argón	H ₂
50-3,5	1,720	1,570	1,590	1,540	1,570	1,620	1,520
50-5	1,820	1,620	1,620	1,555	1,600	1,670	1,554
55-1,5	1,560	1,530	1,530	1,527	1,530	1,540	1,508
55-3,5	1,680	1,550	1,580	1,514	1,560	1,580	1,520
55-5	1,770	1,610	1,600	1,532	1,560	1,620	1,533
60-1,5	1,630	1,510	1,530	1,522	1,510	1,540	1,509
60-3,5	1,730	1,550	1,520	1,523	1,550	1,560	1,517

El contenido en oxígeno se muestra en la figura 7.14. Se observa de nuevo cómo la presencia de hidrógeno reduce todo el oxígeno presente en las muestras tras la consolidación e incluso el que presentaba el polvo de partida. Con respecto a la atmósfera de argón, salvo en el caso 55-5, que parece anómalo, los resultados fueron peores que para la mezcla nitrógeno-hidrógeno. Este comportamiento ya fue observado en el acero M2, lo cual supone que la presencia de reductor, por muy pequeña que sea tiene una gran influencia en la eliminación de oxígeno aunque no influya tanto en la eliminación del carbono.

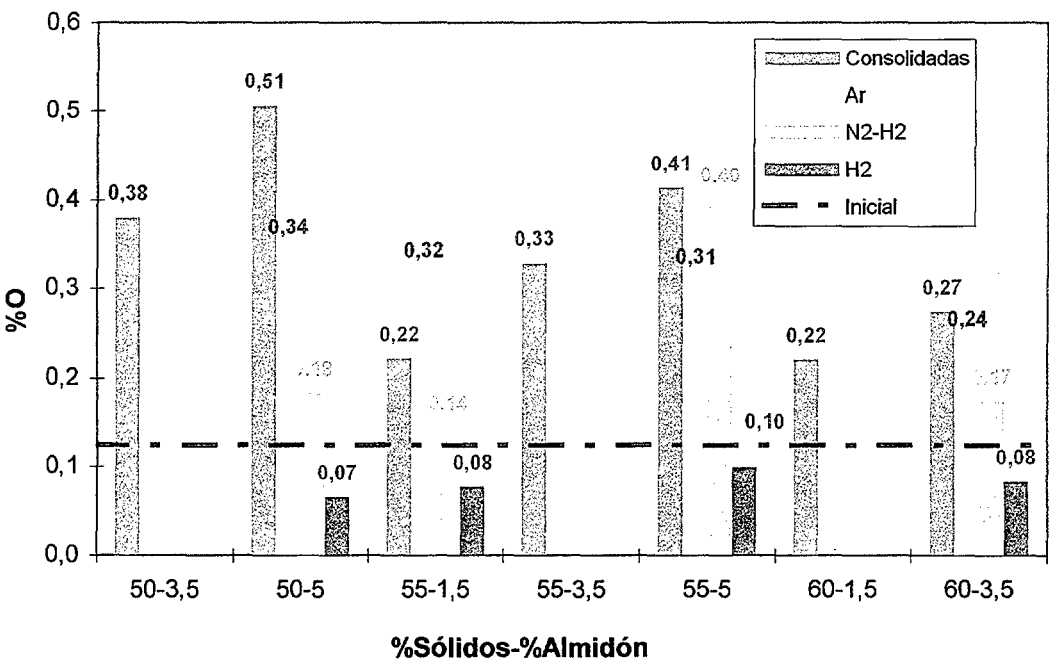


Figura 7.14. Contenido en oxígeno de las muestras de acero T15 sometidas a 450°C durante 30 minutos. Comparación con el contenido inicial del polvo y de las muestras en verde.

b) Influencia de la velocidad de calentamiento.

La figura 7.15 muestra los resultados obtenidos cuando se modificó la velocidad de calentamiento de las muestras. Este dato tiene mucha influencia cuando se trata de grandes cantidades de polímero, como en el MIM, pero en el caso de la consolidación con almidón, resultó ser de poca importancia. Los valores obtenidos fueron prácticamente los mismos para ambas velocidades.

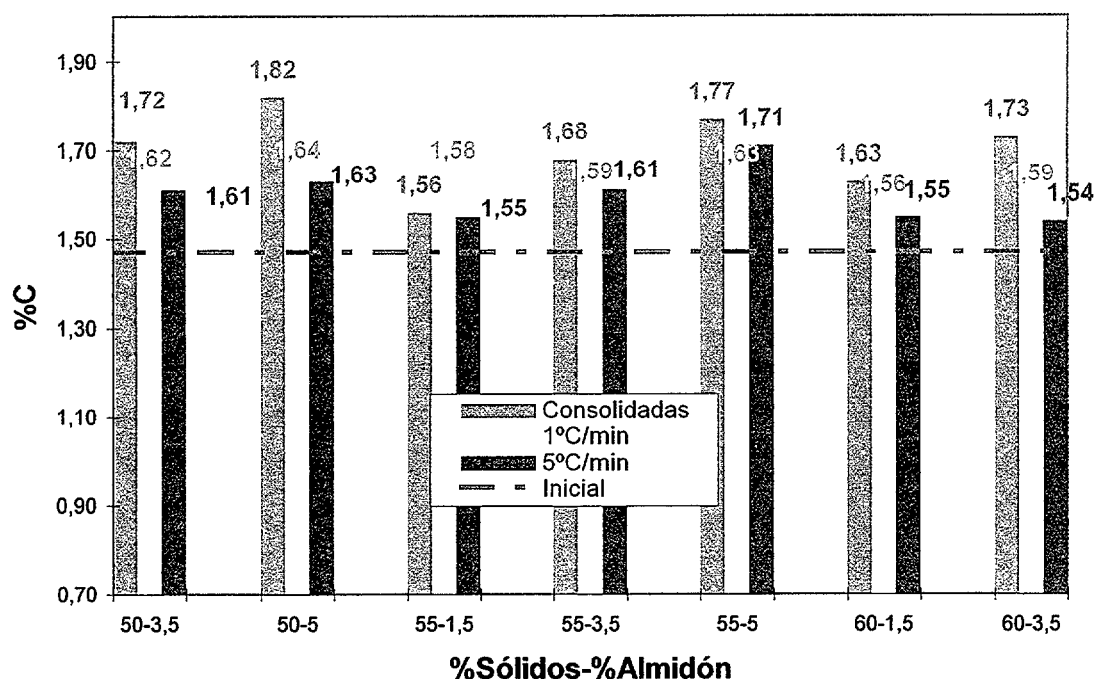


Figura 7.15. Contenido en carbono de las muestras sometidas a 450°C durante 30 minutos a diferente velocidad de calentamiento. Comparación con el contenido inicial del polvo y de las muestras en verde.

7.3.3.3. Comparación entre los datos obtenidos con la eliminación en horno para ambos aceros.

Las tablas VII.8 y VII.9 indican los porcentajes de carbono eliminado para las distintas condiciones de tiempo y temperatura empleadas en horno con atmósfera de N_2-5H_2 . Se han elegido como más representativos los valores que coinciden con los obtenidos en el análisis térmico a fin de poder establecer similitudes, ver tabla VII.3.

Es necesario hacer hincapié en que, según el análisis térmico para ambos aceros, por encima de 350°C la eliminación del porcentaje de polímero que es posible ya ha tenido lugar.

El hecho de que las temperaturas propuestas para los ciclos llevados a cabo en el horno estén por encima supone que los valores obtenidos son comparables aunque es necesario tener también en cuenta la influencia del tiempo, que no existió durante los análisis térmicos.

Tabla VII.8. Porcentaje en peso de compuesto orgánico eliminado en horno para el acero M2.

Tipo de mezcla	450°C		600°C	
	30 minutos	180 minutos	30 minutos	180 minutos
50-3,5	48	56	56	48
50-5	47	72	56	72
55-1,5	9	27	27	18
55-5	35	52	79	52
60-3,5	52	56	60	56

Tabla VII.9. Porcentaje en peso de compuesto orgánico eliminado en horno para el acero T15.

Tipo de mezcla	450°C		600°C	
	30 minutos	180 minutos	30 minutos	180 minutos
50-5	54	66	57	57
55-5	2	57	55	70
60-1,5	50	75	75	75

La correlación entre los valores obtenidos en ambos casos, para el acero M2 se mantiene en las mezclas 50-3,5/ 55-1,5 y para 55-5 salvo para 600°C durante 30 minutos, donde el valor obtenido en horno fue mayor. Para la mezcla 50-5 los resultados en horno fueron mejores pero solamente cuando el tiempo de meseta fue de 180 minutos. En el de 30 minutos los valores coinciden. El caso más anómalo es de la mezcla 60-3,5 en la que ninguno de los datos del experimento llevado a cabo en horno se corresponde con el resultado del TGA. El pequeño valor obtenido en éste puede ser debido al tiempo de meseta, ya que la cantidad de polvo es muy grande y posiblemente, si no se le da tiempo suficiente a la mezcla, la eliminación es muy pobre.

En el caso del acero T15 la correlación fue bastante buena para las mezclas 50-3,5 y 50-5 salvo para el dato anómalo a 450°C y 30 minutos. En cambio para la mezcla 60-1,5, al igual que sucedió en el caso del acero M2, la correlación es peor, la influencia del tiempo vuelve a ser decisiva.

En general podría concluirse que los experimentos llevados a cabo en horno de atmósfera y los resultado obtenidos con el análisis térmico son, en gran medida, comparables. Esto permite afirmar que para el estudio de la eliminación de polímero en este proceso, el análisis térmico ha resultado ser una herramienta eficaz y fiable.

7.3.3. Evaluación de los compactos en marrón.

Para obtener una visión general de la actuación de la temperatura sobre las muestras se analizaron en el microscopio electrónico varias probetas obtenidas tras el ciclo de eliminación, en el llamado "estado en marrón". Los resultados fueron muy similares para la mayoría de las muestras, especialmente si se tiene en cuenta el hecho de que la cantidad de polímero es muy pequeña en todos los casos. Por ello sólo se han incluido los resultados para un compacto, el 60-3,5 del acero M2, figura 7.16.

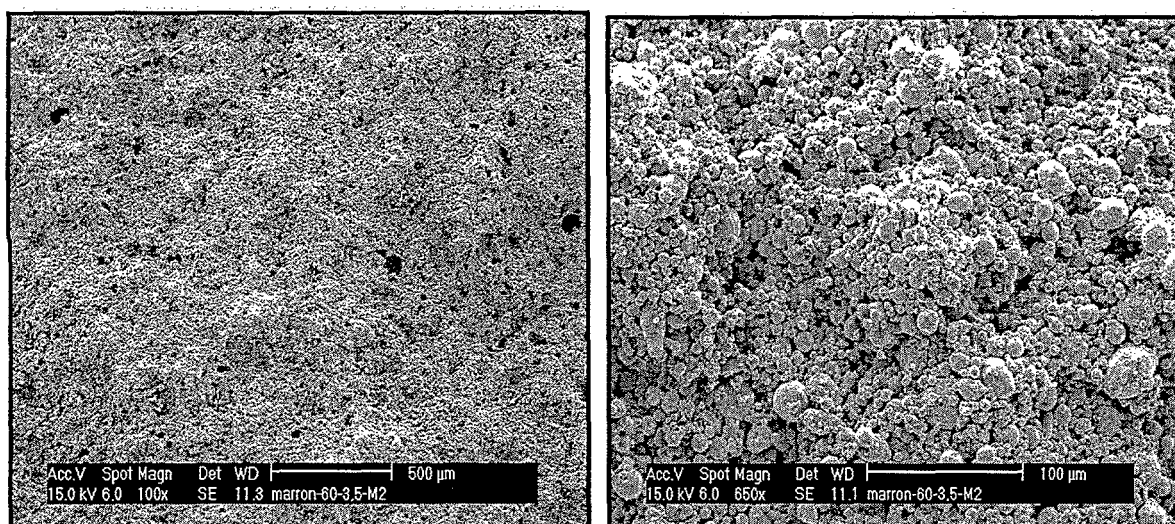


Figura 7.16. Compacto en marrón del acero M2 con una composición 60-3,5. Izquierda, imagen general; derecha, detalle.

En la figura 7.16 izquierda se puede apreciar como, la estructura es muy homogénea, sin grietas o heterogeneidades significativas, lo cual es un dato muy positivo ya que demuestra que la eliminación de los polímeros no se lleva a cabo de forma violenta. Los huecos que aparecen han sido dejados posiblemente por el almidón ya que éste tiene un tamaño de partícula mayor que el del polvo, pero no es probable que su influencia durante la sinterización sea negativa, dado el pequeño tamaño que presentan. Es importante destacar de nuevo que la pequeña cantidad de polímero presente supone una ventaja debido al grado mínimo de perturbación que representa para la muestra durante su eliminación.

La figura 7.16 derecha muestra una visión del compacto en detalle donde se puede observar de nuevo la homogeneidad de la muestra.

7.4. CONCLUSIONES PARCIALES.

Todos los análisis que se han llevado a cabo sobre las muestras tenían como principal objetivo el de diseñar un ciclo de eliminación térmica para los compuestos orgánicos que forman parte del proceso de la consolidación con almidón. A tenor de los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. Con respecto al análisis térmico:

- El análisis térmico es una herramienta eficaz a la hora de explicar el comportamiento de los aceros rápidos M2 y T15 consolidados con almidón.
- En ninguno de los casos fue posible la eliminación de todo el polímero presente en las muestras.
- Los dos aceros, independientemente de la composición de sus mezclas, ganan peso durante el análisis térmico. Esto puede ser debido a su actividad superficial y a su pequeño tamaño de partícula, que los hace reactivos incluso en atmósferas inertes.
- El acero M2 sufre una ganancia en peso que comienza a temperaturas más altas conforme aumenta el porcentaje de polvo en las mezclas. Lo contrario sucede para el acero T15.
- En ambos aceros, la ganancia en peso se ve retardada por la presencia de los compuestos orgánicos.
- La temperatura a la cual, independientemente del tipo de acero o de la composición de las mezclas, el porcentaje de polímero que es posible ha sido eliminado, fue de 350°C.

2. Con respecto a la eliminación en horno de atmósfera:

- El hidrógeno se revela como la atmósfera más eficaz a la hora de eliminar oxígeno de las muestras. Sin embargo las diferencias en el contenido en carbono con respecto a las demás atmósferas no son significativas.
- Las temperaturas elegidas no influyen de forma decisiva en la eliminación posiblemente porque, tanto a 450 como a 600°C, según el análisis térmico, la mayor parte de la desintegración del polímero ya se ha producido.
- La influencia del tiempo es mayor. A 450°C, un tiempo de meseta más largo favorece la eliminación del polímero, especialmente en los casos en los que la cantidad de polvo es menor. En cambio a 600°C el fenómeno se invierte.
- La velocidad de calentamiento tiene una influencia casi nula.

7.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ P. J. Haines. Thermal methods of analysis, Principles, applications and problems. Blackie Academic & Professional, Londres. (1995).
- ² R. Speyer. Thermal analysis of materials. Marcel Dekker Inc., Nueva York. (1994).
- ³ K. S. Hwang. Reviews in Particulate Materials. Vol. 4, pp. 71-104. (1996).
- ⁴ S. K. Yen, Journal of the Electrochemical Society. Vol. 146, nº4, pp. 1392-1396. (1999).
- ⁵ F. J. Ager, M. A. Respaldiza, A. Paul, J. A. Odriozola, M. F. Da Silva, J. C. Soares. Nuclear Instrumens and Methods in Physics Research. Vol. 136-138, pp. 1045-1051. (1998).
- ⁶ Dra. Asunción Bautista. Universidad Carlos III Madrid. Comunicación personal.
- ⁷ J. Abenojar, F. Velasco, M. A. Martínez. Proceedings of the International Conference on Advances in Material and Processing Technologies 2001. Vol. 3, pp. 1313-1319. (2001).
- ⁸ A. T. W. Kempen, A.D. Sommer E. J. Mittermeijer. Acta Materialia. Vol. 50, nº14, pp. 3545-3555. (2000).
- ⁹ Z. Y. Liu, H. Loh, K. A. Khor, S. B. Tor. Materials Science & Engineering A. Vol. A311, nº1-2, pp.13-21. (2001).
- ¹⁰ L. Tao, B. Jian-Hua, C. Feng-E, Y. Sheng, C. Jun, M. Hui-Ling. Journal of Iron and Steel Research International. Vol. 8, nº2, pp. 20-22. (2001).
- ¹¹ M. Ceylan, V. Kuzucu, M. Aksoy, M. Kaplan, M. M. Yildi. Journal of Materials Processing Technology. Vol. 69, nº1-3, pp.238-246. (1997).
- ¹² P. X. Yan, X. M. Zhang, J. W. Xu, Z. G. Wu, Q. M. Song. Materials Chemistry and Physics. Vol. 71, nº1, pp. 107-110. (2001).
- ¹³ S. I. Vooijs, Y. van Leeuwen, J. Sietsma, S. van der Zwaag. Metallurgical and Materials Transactions A. Vol. 31 A, nº 2, pp. 379-385. (2000).
- ¹⁴ M. Campos. Tesis doctoral. Universidad Carlos III de Madrid. (2002).
- ¹⁵ R. M. German. International Journal of Powder Metallurgy. Vol. 23, nº4, pp. 237-245. (1987).
- ¹⁶ M. A. Phillips, E. L. Streicher, M. Renowden, R. M. German, J. M. Friedt. Powder Injection Molding Symposium- 1992. P. H. Booker, J. Gaspervich, R. M. German. MPIF Princeton, Nueva York. pp. 371-384. (1992).
- ¹⁷ H. Yan, W. R. Cannon, D. J. Shanefield. Journal of American Ceramic Society. Vol. 76, nº1, pp. 166-172. (1993).
- ¹⁸ H. H. Angermann, O. Van der Biest. International Journal of Powder Metallurgy. Vol. 29, nº 3 pp. 239-250. (1993).
- ¹⁹ M. Trunec, J. Cihlar. Proceedings of the Second Interantional Conference on Shaping of Advanced Ceramics. Ed. J. Luyten, J. P. Eraw. Vol. 1, pp. 327-332. (2002).

²⁰ F. Ullmann Ed. Enciclopedia de Química Industrial (versión en español dirigida por el doctor José Estalella). Gustavo Gili S.A. Barcelona. 1952.

²¹ Especificaciones técnicas del producto. Rhône Poulence (Francia). Julio 1999.

²² E. Týnová, W. Pabst, E. Gregorová, J. Havrda. Key Engineering Materials. Vols. 206-213, pp. 1969-1972. (2002).

²³ O. Lyckfeldt, S. Magalhaes, L. Nyborg, E. Carlström. Proceedings of the 1998 PM World Congress. Vol. 3, pp 308-313. (1998).

²⁴ O. Lyckfeldt, L. O. Nordberg, L. Nyborg. Proceedings of the 2000 PM World Congress. Vol. 2, pp. 810-813. (2000).

Capítulo 8. Sinterización de los Aceros

8.1. INTRODUCCIÓN.	183
8.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	185
8.2.1. Sinterización del acero T15.....	185
<i>8.2.1.1. Influencia de la temperatura de sinterización.</i>	<i>185</i>
<i>8.2.1.2. Influencia de la atmósfera de sinterización.</i>	<i>186</i>
<i>8.2.1.3. Influencia del tipo de ciclo.....</i>	<i>186</i>
<i>8.2.1.4. Influencia del tiempo de sinterización.</i>	<i>186</i>
<i>8.2.1.5. Selección de las condiciones óptimas de sinterización.</i>	<i>186</i>
8.2.2. Sinterización del acero M2.	187
<i>8.2.2.1. Influencia de la atmósfera de sinterización.</i>	<i>187</i>
<i>8.2.2.2. Influencia de la temperatura de sinterización.</i>	<i>187</i>
8.2.3. Evaluación de las muestras.....	188
8.3. EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS.....	190
8.3.1. Sinterización del acero T15.....	190
<i>8.3.1.1. Influencia de la temperatura de sinterización.</i>	<i>190</i>
<i>8.3.1.2. Influencia de la atmósfera de sinterización.</i>	<i>196</i>
<i>8.3.1.3. Influencia del tipo de ciclo empleado, en continuo o por etapas.</i>	<i>200</i>
<i>8.3.1.4. Influencia del tiempo de sinterización.</i>	<i>203</i>
<i>8.3.1.5. Selección de las condiciones óptimas de sinterización.</i>	<i>205</i>
8.3.2. Sinterización del acero M2.	210
<i>8.3.2.1. Influencia de la atmósfera de sinterización.</i>	<i>210</i>
<i>8.3.2.2. Influencia de la temperatura de sinterización.</i>	<i>215</i>
8.3.3. Importancia del ciclo de eliminación de compuestos orgánicos en la sinterización.	222
8.4. CONCLUSIONES PARCIALES.....	223
8.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	224



8.1. INTRODUCCIÓN.

Una de las mayores dificultades encontradas durante el procesamiento de los aceros rápidos radica en su sinterización. Esto se debe fundamentalmente a la estrecha ventana de sinterización que en general poseen. Sus especiales características en cuanto a composición, con una gran cantidad de elementos de aleación, hacen que la mejor forma de sinterizarlos sea utilizando la sinterización en fase líquida supersolidus (SFLS). Se trata de un proceso que implica el calentamiento del material hasta una temperatura intermedia entre la fase líquida y la sólida. De todo ello se habló con profusión en el apartado 2.2.4.

Los diagramas de fase binarios son una herramienta interesante para estimar el comportamiento de cualquier sistema en función de la temperatura. Así pues, en esta tesis se ha utilizado el programa Thermo-Calc^{®1}, junto con la base de datos SSOL² para disponer de una referencia a la hora de elegir posibles temperaturas de sinterización. Es necesario decir que en este programa no se tienen en cuenta las posibles reacciones químicas con la atmósfera, interacciones que en la práctica suceden. Por ello es necesario insistir en que estos diagramas de fase obtenidos son sólo un instrumento más para disponer de un punto de referencia sobre el que comenzar a trabajar.

Las figuras 8.1 y 8.2 muestran los diagramas de fase obtenidos para los aceros M2 y T15. El porcentaje de carbono para los aceros empleados en esta tesis, se encuentra señalado en cada diagrama así como la ventana de sinterización.

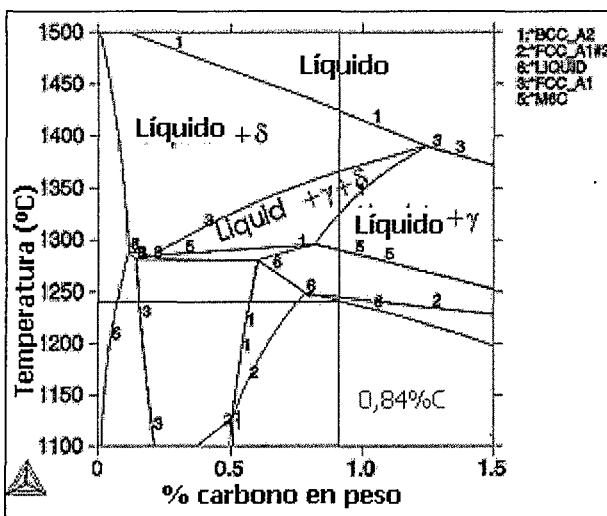


Figura 8.1. Diagrama de fases correspondiente al acero M2 empleado en esta tesis. Porcentaje de carbono y comienzo de la ventana de sinterización ³.

En el diagrama vienen señaladas las fases presentes a las distintas temperaturas. Así donde comienza la ventana de sinterización, en la línea de solidus, la temperatura dada por el diagrama es de 1245°C. La ventana de sinterización es muy estrecha, de unos tres grados, según lo encontrado en trabajos experimentales ^{4, 5} donde la sinterización se llevó a cabo en vacío. Las fases presentes a esa temperatura son austenita (γ), carburos MC y M_6C y fase líquida. Calentado por encima de la temperatura óptima de sinterización, el acero se sobresinteriza con rapidez.

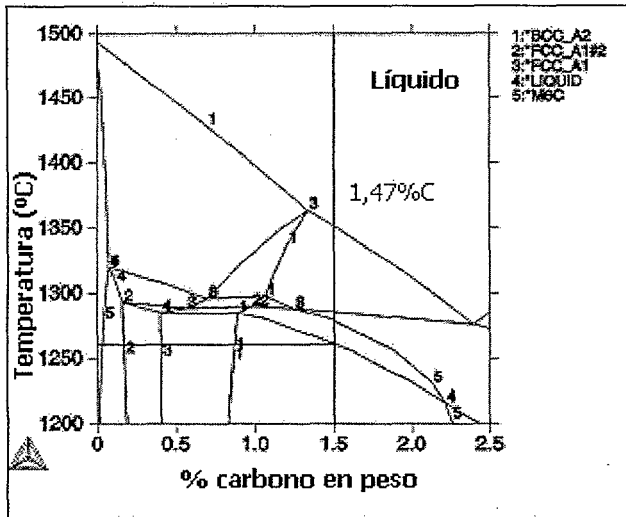


Figura 8.2. Diagrama de fases correspondiente al acero T15 empleado en esta tesis. Porcentaje de carbono y comienzo de la ventana de sinterización ³.

El diagrama de fases del acero T15 muestra un comportamiento similar al del acero M2. Las fases presentes a diferentes temperaturas aparecen señaladas al igual que para el acero M2. La ventana de sinterización es menos estrecha para el acero T15, aunque la temperatura de sinterización idónea es más alta. La temperatura de inicio de la ventana de sinterización dada por el diagrama de fases es de 1261°C, la cual coincide con los datos encontrados en la bibliografía, que hablan de una

temperatura de 1260°C ⁶. La ventana de sinterización, siempre según bibliografía, es de alrededor de 10°C ⁷.

Estas temperaturas han sido utilizadas como punto de partida a la hora de comenzar a estudiar la sinterización de los aceros M2 y T15.

Una vez fijadas las temperaturas de comienzo del estudio es necesario definir las condiciones en las que se va a trabajar. Se debe estudiar por tanto la influencia de la temperatura, el tiempo y la atmósfera. Especialmente para los aceros de la serie T, es interesante comparar la sinterización realizada en vacío frente a la de una atmósfera rica en N₂. Numerosos estudios (ver apartado 2.2.4.2) confirman la influencia benéfica de una atmósfera con nitrógeno tanto en el ensanchamiento de la ventana como en la disminución de la temperatura de sinterización, en aceros de alto contenido en vanadio, como en el caso del T15.

8.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

El estudio llevado a cabo durante la sinterización de los dos aceros se va a tratar por separado, ya que su comportamiento es diferente. Es interesante destacar que el acero M2 siempre plantea más problemas a la hora de ser sinterizado, obteniéndose resultados más pobres en la mayoría de los casos. Por ello su comportamiento no se ha analizado en este capítulo con la profundidad con la que se ha tratado de explicar el comportamiento del acero T15.

Como ya se vio en el capítulo 7 cuando se analizó el ciclo de eliminación de orgánicos, en ninguno de los casos se consiguió eliminar todo el polímero y las variaciones con las diversas temperaturas, tiempos y atmósferas empleadas fueron, en general, poco significativas. Debido a este factor, el ciclo de eliminación utilizado en cada caso durante las sinterizaciones llevadas a cabo no se ha tenido en cuenta de una forma tan exhaustiva como lo ha sido el ciclo de sinterización en sí.

8.2.1. Sinterización del acero T15.

8.2.1.1. Influencia de la temperatura de sinterización.

Debido a la conocida influencia benéfica de una atmósfera rica en nitrógeno en la sinterización de algunos aceros del tipo T, se llevaron a cabo experimentos para una única composición de 60-1,5 en atmósfera de nitrógeno puro, empleando un ciclo de sinterización como el que sigue: 5°C/minuto hasta 1150°C con 60 minutos de meseta, seguido de 5°C/minuto hasta la temperatura de sinterización y 30 minutos de meseta. Este ciclo se utilizó con anterioridad para aceros rápidos pulvimetalúrgicos consolidados con almidón⁸. Dichos ensayos se llevaron a cabo en un horno con resistencia de grafito tipo COV 373, Pfeiffer/Balzers y una presión de 1 atmósfera de nitrógeno. Los experimentos se realizaron a diversas temperaturas, entre 1225 y 1265°C. Se evaluaron las propiedades, densidad, dureza y variación dimensional, así como la microestructura de las probetas sinterizadas. El objetivo de este primer trabajo fue el de encontrar una temperatura, más o menos cercana a la óptima de sinterización, para este acero procesado mediante consolidación con almidón.

8.2.1.2. Influencia de la atmósfera de sinterización.

Una vez fijada una temperatura mínima de sinterización, 1225°C, se estudió la influencia de otras atmósferas de sinterización, argón e hidrógeno, comparando los resultados con los obtenidos en atmósfera de nitrógeno. El ciclo de sinterización empleado consta de una primera etapa de eliminación a 600°C, 30 minutos en atmósfera de hidrógeno puro y posterior ciclo de sinterización 5°C/minuto hasta 1225°C, temperatura que se mantuvo durante 30 minutos. Se evaluaron los resultados obtenidos. El horno empleado fue un horno de atmósfera tubular con resistencia de carburo de silicio, Fischer.

8.2.1.3. Influencia del tipo de ciclo.

Con objeto de estudiar la posible influencia en las propiedades finales del empleo de un ciclo en continuo o por etapas, se compararon los resultados obtenidos a 1225°C con un ciclo de eliminación de hidrógeno y sinterizando en atmósfera de nitrógeno puro y con un ciclo en continuo sinterizando en atmósfera de N_2-5H_2 , ambos empleando 600°C/ 30 minutos.

8.2.1.4. Influencia del tiempo de sinterización.

Por último se realizó un estudio del tiempo de sinterización, comparando los resultados obtenidos a 1225°C durante 30 y 60 minutos. Para ello se sinterizó en atmósfera de N_2-5H_2 con un ciclo en continuo de eliminación de orgánicos a 600°C durante 30 minutos. El horno empleado fue un horno de atmósfera tubular Carbolite.

8.2.1.5. Selección de las condiciones óptimas de sinterización.

Una vez terminado el estudio previo de todas las condiciones de sinterización se realizó una comparación de las propiedades mecánicas del acero T15 sinterizado a 1230°C durante 30 minutos en continuo, empleando atmósfera de nitrógeno puro y de N_2-5H_2 con un ciclo de eliminación de orgánicos 450°C durante 30 minutos.

8.2.2. Sinterización del acero M2.

8.2.2.1. Influencia de la atmósfera de sinterización.

Se realizaron ensayos en atmósfera de argón, de hidrógeno y en vacío. El ciclo utilizado fue el que sigue: ciclo en continuo para las probetas sinterizadas en hidrógeno, 5°C/minuto hasta 600°C con una meseta de 30 minutos, seguido de 5°C/minuto hasta la temperatura de sinterización, 1250°C (teniendo en cuenta el diagrama de fases) y de nuevo 30 minutos de meseta. Para las probetas sinterizadas en argón, ciclo de eliminación de compuestos orgánicos en hidrógeno, 5°C/minuto hasta 600°C y meseta de 30 minutos, seguido de sinterización de los compuestos en marrón en atmósfera de argón, 5°C/minuto hasta la temperatura elegida, durante 30 minutos. La sinterización en vacío se llevó a cabo empleando el mismo procedimiento y ciclo que para la sinterización en atmósfera de argón. Los hornos de atmósfera empleados fueron los descritos en el apartado 8.2.1.1, y el horno de vacío, Thermal Technology Inc, modelo 1100-4080-M1.

Con objeto de estudiar la posible mejora en la temperatura o en la ventana de sinterización por parte del nitrógeno, se realizaron experimentos en las mismas condiciones ya descritas para el acero T15.

Tras las diversas sinterizaciones se llevó a cabo la evaluación de las propiedades.

8.2.2.2. Influencia de la temperatura de sinterización.

Una vez se analizó la influencia de las distintas atmósferas de sinterización en las propiedades del acero M2 se estudió la de la temperatura, con objeto de optimizar el ciclo de sinterización. Para ello, y empleando vacío por ser la condición que mejores resultados presentó, se realizaron estudios a dos temperaturas, 1250 y 1260°C con un ciclo de eliminación en hidrógeno a 5°C/minuto hasta 600°C durante 30 minutos, seguido de la sinterización en vacío, 5°C/minuto hasta la temperatura elegida y de nuevo 30 minutos de meseta. Tras ello se evaluaron las propiedades obtenidas. Los hornos empleados fueron los mismos que en el apartado 8.2.2.1.

8.2.3. Evaluación de las muestras.

a) Evaluación microestructural.

Se empleó un microscopio óptico (MO) Leica DM IRM, y uno electrónico de barrido (MEB) XL 30 Philips.

La preparación metalográfica de las muestras se llevó a cabo de forma convencional, es decir, embutición en resina metalográfica, desbaste y pulido con papeles abrasivos y pulido final con pasta de diamante de 3 μm . Las muestras examinadas al microscopio óptico fueron atacadas con Nital al 5%. El estudio empleando el microscopio electrónico se llevó a cabo en probetas sin atacar.

b) Evaluación de la densidad de sinterizado.

Se empleó un método de inmersión, aplicando el principio de Arquímedes (ver apartado 6.2.2.1).

c) Evaluación de la variación dimensional.

Debido a que en la composición inicial de los aceros no figura ningún elemento que pueda producir hinchamiento durante la sinterización, todas las variaciones dimensionales serán negativas es decir, se producirá contracción. La evaluación de este parámetro es interesante a la hora de diseñar los moldes para la fabricación de las piezas. Se utilizó la siguiente ecuación procediendo según la norma MPIF 44⁹:

$$\%V = (d_v - d_s) / d_v * 100 \quad \{1\}$$

donde d_v (mm) son las dimensiones de la probeta en verde

d_s (mm) son las dimensiones de la probeta sinterizada.

d) Evaluación de la dureza.

Cuando se mide la dureza de un material poroso, el tamaño de la huella es función de diversos factores como la resistencia a la penetración del material base y a la deformación plástica. La distribución y la cantidad de porosidad hacen fluctuar la densidad media y con ello la dureza. La dispersión de datos crece a medida que aumenta la carga aplicada en el ensayo, ya que la huella es mayor.

Para las medidas de dureza llevadas a cabo durante la experimentación se empleó un durómetro Vickers, Hardness Tester Zwick 3212, Zwick GmbH & Co, con cargas de 5 y de 30 kg. Los ensayos fueron realizados de acuerdo con la norma MPIF 43 ¹⁰.

e) Evaluación del contenido en carbono y oxígeno.

Se emplearon los mismos equipos y procedimiento que en el apartado 7.2.2.

f) Evaluación de la resistencia a flexión.

Se realizó el ensayo a flexión en tres puntos, siguiendo la norma MPIF 41 ¹¹. Se empleó una máquina de ensayos Microtest con una carga de 14 kN con un sistema de adquisición de datos simultáneo. La velocidad de aplicación de la carga fue de 1 mm/minuto. La resistencia a flexión se obtuvo a partir de la carga de rotura proporcionada por la máquina mediante la expresión:

$$TRS \text{ (MPa)} = 3P \cdot L / 2a \cdot e^2 \quad \{2\}$$

donde P (N) es la carga aplicada

L (mm) es la distancia entre soportes, 25,4 mm

a (mm) es el ancho de la probeta

e (mm) es el espesor de la probeta

La resistencia a flexión se evaluó para la serie de probetas sinterizadas a 1230°C con ciclo de eliminación en continuo, en N₂ puro y N₂-5H₂ para el acero T15.

8.3. EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS.

8.3.1. Sinterización del acero T15.

8.3.1.1. Influencia de la temperatura de sinterización.

a) Sinterización en atmósfera de N_2 .

Los datos ofrecidos por el Thermo-Calc © sitúan la temperatura de sinterización alrededor de 1260°C. Se comenzaron las sinterizaciones a 1265°C pero el resultado de las probetas, ligeramente sobresinterizadas, hizo que fuera necesario ir disminuyendo la temperatura conforme se observaba que las propiedades se mantenían, o incluso algunas mejoraban, hasta llegar a 1225°C.

La tabla VIII.1 resume los resultados obtenidos para las distintas temperaturas.

Tabla VIII.1. Valores obtenidos para el acero T15 sinterizado en N_2 . Dens. T15 = 8,27 g/cm³

T. sinterización (°C)	Variación en peso (%)	Variación dimensional (%)	Densidad (g/cm ³)	Densidad relativa (%)	Dureza (HV5)
1265	0,6		8,19	99	
1260	0,5	13	8,17	98,8	677
1255	0,3	12	8,14	98,4	595
1250	1,0	13,5	8,17	98,8	555
1240	0,6	12,5	8,12	98,2	490
1225	0	10	7,88	95,3	300

Lo más destacable de estos resultados está en la constancia en la densidad, de alrededor del 99% de la teórica en todos los casos salvo para la sinterización llevada a cabo a 1225°C. Los valores similares en la variación dimensional y de dureza para un rango tan amplio de temperaturas permiten obtener una ventana de sinterización para el acero T15 en atmósfera de N_2 de aproximadamente 35 o 40 grados, lo cual está muy por encima de los 10 grados que se le atribuían al sinterizar en vacío. Además la temperatura de sinterización óptima es alrededor de 30 grados menor que la predicha por el diagrama de fases o la bibliografía probablemente debido a la activación de la sinterización provocada por las partículas utilizadas, de pequeño tamaño.

La figura 8.3 muestra la microestructura del acero sinterizado a 1265 °C. En la imagen obtenida por microscopía óptica (MO), se aprecian los eutécticos y la coalescencia de carburos, lo cual denota una sobresinterización debida a la temperatura.

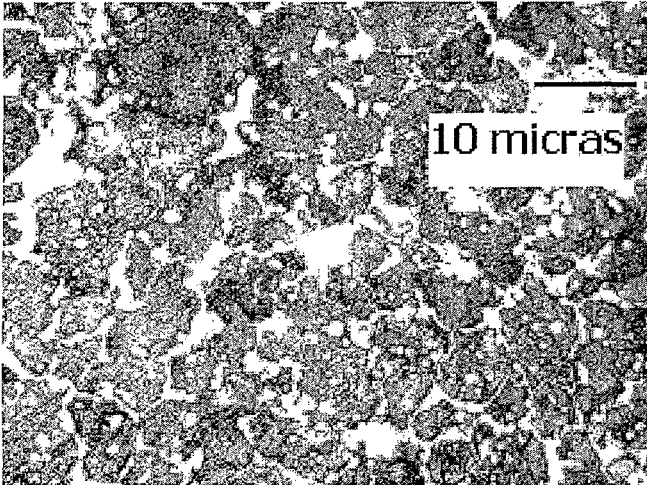


Figura 8.3. Microestructura del acero T15 sinterizado en nitrógeno, a 1265°C.

La imagen de la figura 8.3 muestra una probeta que ha sido atacada para observar con más facilidad la diferencia entre los carburos y la matriz.

Aquí sin embargo es imposible resolver los distintos tipos de carburos que se han formado. Para distinguirlos es necesario tomar la imagen utilizando un microscopio electrónico de barrido, empleando electrones retrodispersados los cuales permiten apreciar los distintos carburos por diferencia entre

masas de elementos. Los carbonitruros de vanadio (V-C,N) son de color negro mientras que los carburos de wolframio (WC) presentan color blanco.

La figura 8.4 muestra las microestructuras obtenidas para el acero a 1225, 1240 y 1260°C. En este caso las imágenes fueron tomadas con un equipo de MEB con el fin de apreciar la distribución de los carburos y su tipo. Se observa que tanto a 1225°C pese a la baja densidad obtenida, como a 1240°C la microestructura es muy homogénea con carburos de pequeño tamaño, menores de 2 μm . Esto implicaría una buena respuesta del material en cuanto a propiedades. A 1260°C pese a tener una densidad y una dureza muy elevadas, el material comenzó a presentar señales de sobresinterización aunque muy ligeras, tal y como se aprecia en la figura 8.5, donde existe una ligera coalescencia de carburos así como pequeños conatos de fusión en la matriz.

En la figura 8.6 se muestra la microestructura del acero sinterizado a 1260°C utilizando la técnica de electrones secundarios.

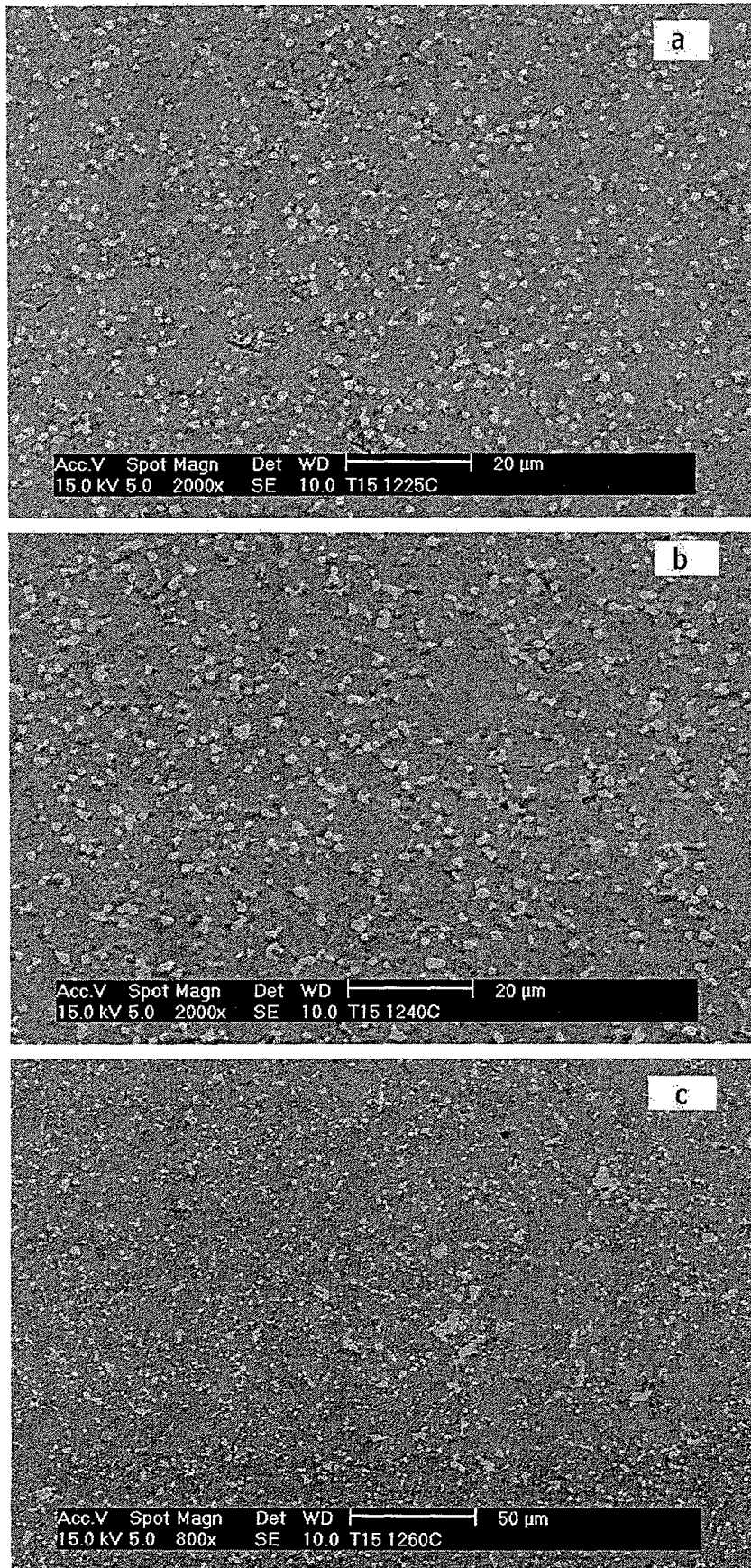


Figura 8.4. Microestructuras obtenidas para el acero T15 sinterizado a 1225 (a), 1240 (b) y 1260°C (c). Imágenes tomadas mediante MEB.

Se observa claramente la presencia de distintos tipos de carburos, los negros, carbonitruros de vanadio, más pequeños y redondeados y los blancos, carburos de wolframio, de mayor tamaño y más angulares. Estas distribuciones ya fueron obtenidas por Jauregui y col ¹². La presencia mayoritaria de nitrógeno en las muestras se ve corroborada por el aumento del peso antes y después de la sinterización que en algunos casos es hasta del 1%, lo que es debido a la absorción de nitrógeno en la matriz.

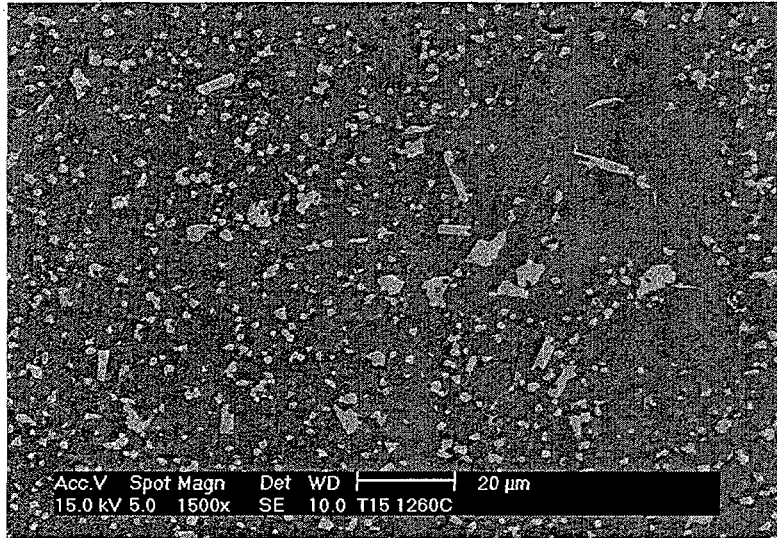


Figura 8.5. Microestructura del acero T15 sinterizado a 1260°C.

En la figura 8.5 se observa un área a la derecha de la imagen en la que el acero ha perdido su distribución homogénea de carburos, los cuales han ido a coalescer alrededor de ésta formando nuevos carburos mayores.

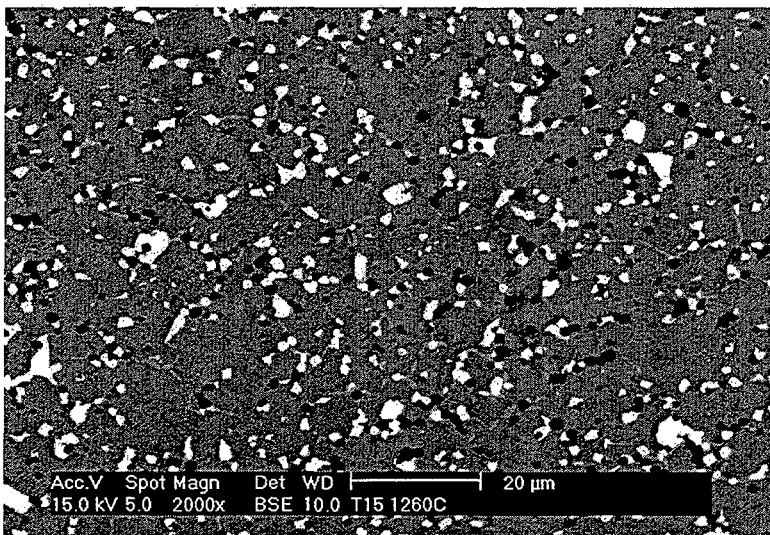


Figura 8.6. Microestructura del acero T15 sinterizado a 1260°C. Distribución de carburos.

La forma de los carburos de wolframio, posiblemente M_6C , es angular. Los carbonitruros de vanadio presentan una forma más redondeada. La presencia de nitrógeno en la atmósfera de sinterización hizo que los carburos de vanadio se transformaran en carbonitruros, pero apenas tuvo efecto en la composición de los carburos de wolframio.

b) Sinterización en atmósfera de N_2-5H_2 .

Una vez llegados a este punto, se intentó la posibilidad de disminuir aún más la temperatura de sinterización del acero T15, y para ello se llevaron a cabo ensayos a 1220 y a 1215°C en atmósfera de N_2-5H_2 , por entenderse que el poder reductor del hidrógeno se potencia con el incremento de la temperatura y en un intento por minimizar el efecto de la pérdida de carbono. Con objeto de comparar, se sinterizó el acero también a 1225°C en atmósfera de N_2-5H_2 en un ciclo en continuo con eliminación de compuestos orgánicos a 600°C durante 30 minutos.

En la figura 8.7 se muestra la variación dimensional y la densidad obtenida para las probetas a las diferentes temperaturas.

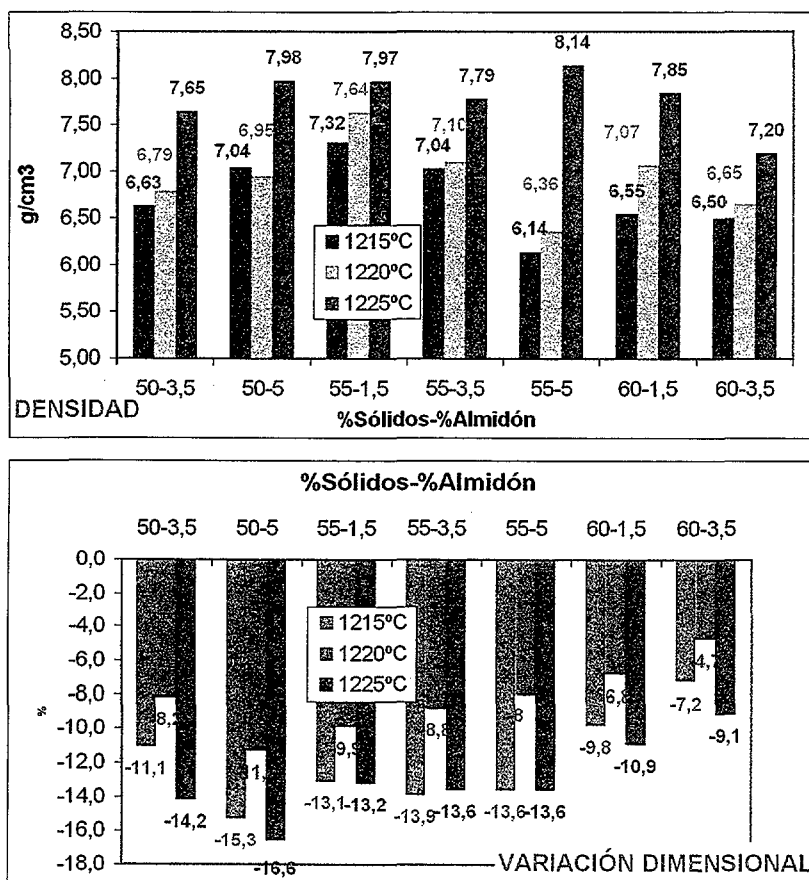


Figura 8.7. Valores de variación dimensional y densidad para el acero T15 sinterizado a diferentes temperaturas en continuo, con un ciclo de eliminación a 600°C, y posterior sinterización en atmósfera N_2-5H_2 .

En general la densidad fue disminuyendo conforme lo hizo la temperatura, pero se aprecia que la variación dimensional fue muy pequeña para las probetas sinterizadas a 1220°C en comparación con los valores de densidad obtenidos. Aun así estos fueron bastante bajos.

El porcentaje de carbono de las muestras sinterizadas a las distintas temperaturas, figura 8.8, muestra una descarburación mucho mayor en las probetas sinterizadas a 1220°C lo cual sólo puede ser debido a las condiciones de sinterización, es decir, presión y flujo de la atmósfera, y situación de las probetas en el horno, en la dirección de entrada o de salida del gas. Para 1215 y 1225°C el contenido en carbono se mantuvo en niveles similares, pese a que la densificación fue más deficiente en el caso del acero sinterizado a 1215°C, tal y como se puede observar en las microestructuras de la figura 8.9.

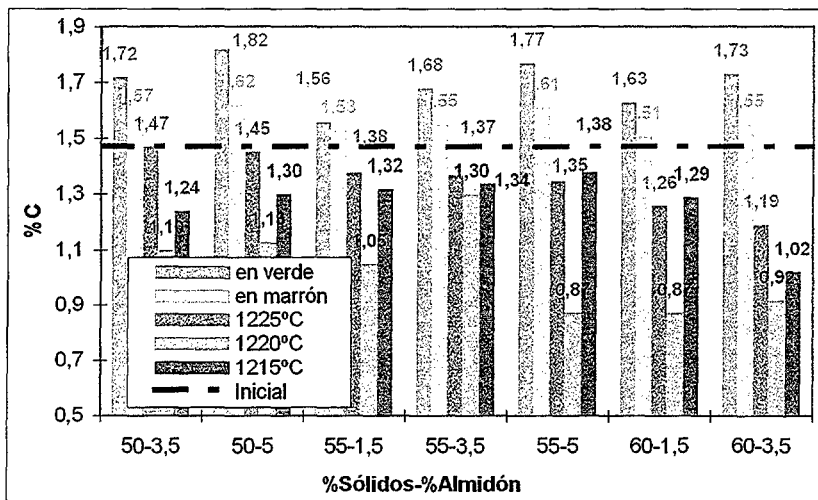


Figura 8.8. Contenido en carbono para el acero T15 sinterizado a distintas temperaturas en continuo, con un ciclo de eliminación a 600°C y posterior sinterización en atmósfera N_2-5H_2 .

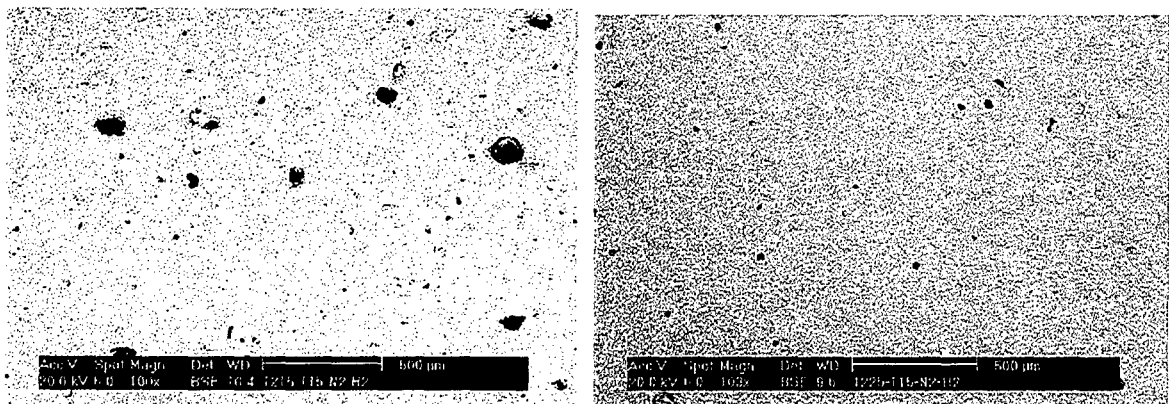


Figura 8.9. Microestructura del acero T15 sinterizado a 1215 (izquierda) y 1225°C (derecha) en continuo, con un ciclo de eliminación a 600°C, y sinterización en atmósfera de N_2-5H_2 .

En general podría concluirse, a la luz de los resultados obtenidos que la transformación carburo-carbonitruro ha sido el artífice de la brusca disminución de la temperatura de sinterización del acero T15^{12,13}. Los datos han mostrado que el acero ha ganado peso durante su sinterización, fruto del nitrógeno absorbido, y ha formado carbonitruros a gran escala, dejando una gran cantidad de carbono libre, necesario para disminuir la temperatura de sinterización. Esto significa que el acero T15 puede ser satisfactoriamente sinterizado en atmósfera de N_2 o de N_2-5H_2 , con resultados similares a 1225°C o ligeramente por encima con el consiguiente ahorro en energía por la disminución de la temperatura de sinterización y las posibilidades de llevar a cabo el proceso en continuo de forma industrial.

8.3.1.2. Influencia de la atmósfera de sinterización.

Una vez obtenida la temperatura de sinterización adecuada para sinterizar el acero T15 en atmósfera, se procedió a la comparación de los resultados obtenidos en nitrógeno con los obtenidos empleando otras dos atmósferas, hidrógeno y argón. Ambas son muy poco convencionales en la sinterización de los aceros rápidos, de ahí el interés de su posible aplicación a esta tecnología en particular. El hidrógeno se utiliza fundamentalmente por su inmenso poder reductor, lo cual es beneficioso a la hora de eliminar los compuestos orgánicos y sobre todo el oxígeno, tal y como ya se vio en el capítulo 7, pero en un principio no tendría porqué favorecer una buena densificación ya que retira carbono de la matriz, hecho que además influiría en las propiedades mecánicas finales de las piezas. El argón no se emplea en la sinterización de estos aceros, fundamentalmente porque al ser una atmósfera inerte en principio no tendría porqué favorecer ninguna reacción, además de ser muy caro.

La figura 8.10 muestra los valores de densidad y la variación dimensional obtenidos para las distintas composiciones sinterizadas a 1225°C en atmósfera de nitrógeno, hidrógeno y argón. La variación dimensional fue grande cuando la sinterización se llevó a cabo en nitrógeno y en hidrógeno, lo que no sucedió para el argón. Es posible que ello sea debido a que parte del argón quedó atrapado en los poros que se formaron durante la sinterización sin permitir que estos se cerrasen, lo que explicaría porqué la densidad es inferior a la de las otras atmósferas de sinterización empleadas. Posiblemente esto no sucedió con el hidrógeno porque su gran actividad le hace reaccionar con los elementos presentes y no queda libre para ser atrapado entre los poros y tampoco con el nitrógeno que reaccionó para formar carbonitruros.

En cambio es interesante reseñar que los valores de densidad de los materiales sinterizados en hidrógeno fueron bastante mayores que para los sinterizados en nitrógeno o en argón, llegándose al 98,5% de la densidad teórica para la probeta de composición 55-5.

No deja de resultar curioso en cambio, que en las microestructuras que se obtuvieron aparezca una gran porosidad tanto en las muestras sinterizadas en argón como en hidrógeno, y no en nitrógeno, pese a que la densidad de estas fue menor que la de aquellas sinterizadas en hidrógeno. Las microestructuras reflejan unas muestras poco sinterizadas, aunque los carburos presentan una distribución homogénea y son de fino tamaño, tal y como se observa en la figura 8.11. La microestructura del acero sinterizado en hidrógeno presenta gran nivel de porosidad pero al contrario que la muestra sinterizada en argón, la porosidad es cerrada, lo cual explicaría porqué la densidad del acero fue mayor para las muestras tratadas en atmósfera de hidrógeno. El proceso de sinterización estaba en un estado mucho más avanzado, lo cual se corresponde con los valores de densidad y de variación dimensional obtenidos. Sin embargo la microestructura de las probetas sinterizadas en nitrógeno aparece homogéneamente distribuida, con carburos y carbonitruros y libre de poros. La presencia del nitrógeno formando carbonitruros siempre favorece la sinterización, aunque a veces esto no se vea reflejado en las propiedades finales. La homogénea distribución microestructural tendrá una influencia benéfica en las propiedades mecánicas del acero.

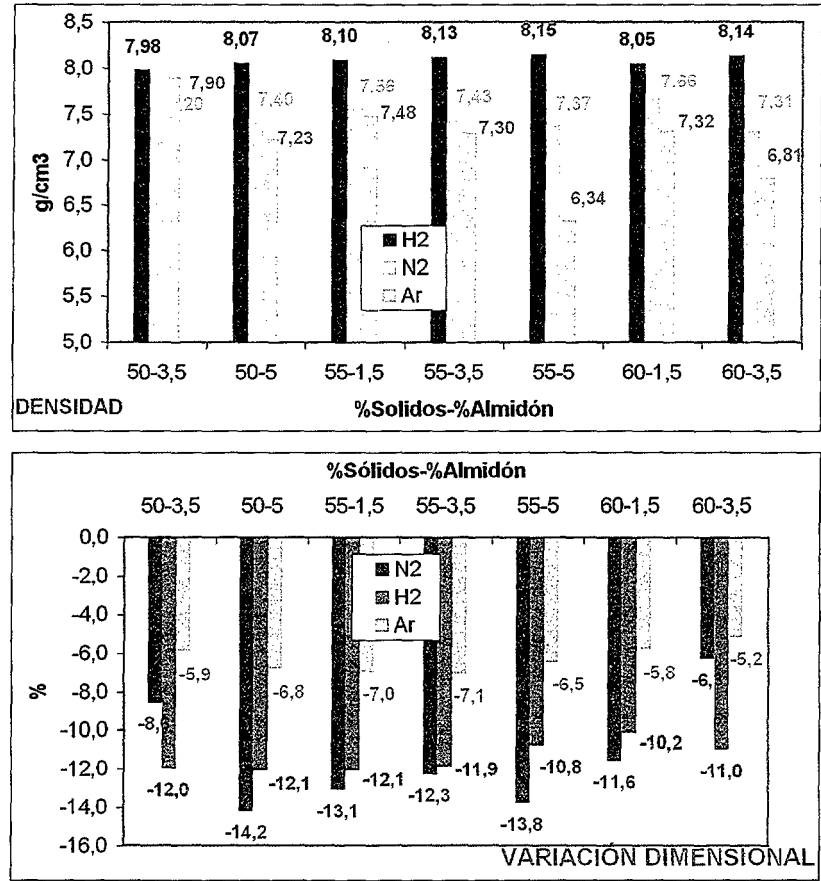


Figura 8.10. Valores de variación dimensional y densidad para el acero T15 sinterizado en hidrógeno, en argón y en nitrógeno a 1225°C.

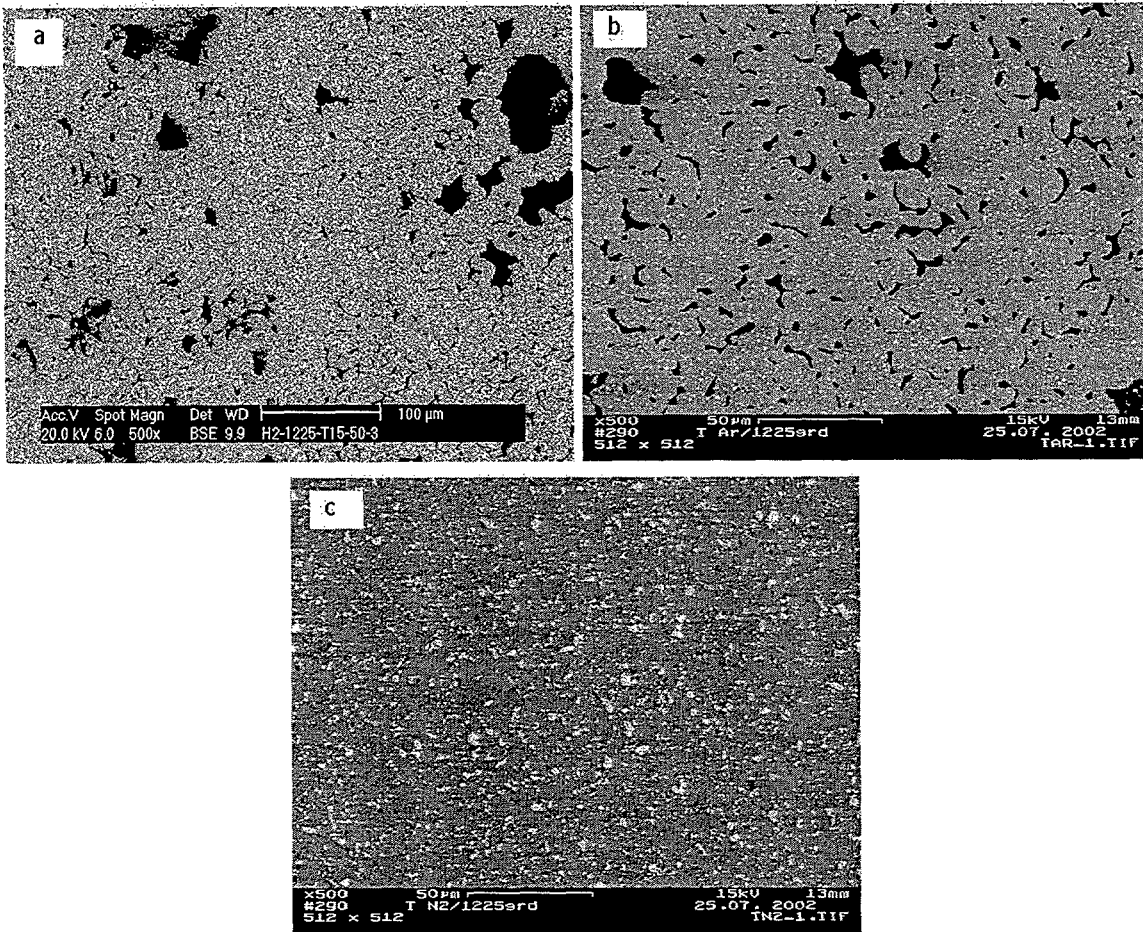


Figura 8.11. Microestructuras del acero T15 de composición 55-1,5 sinterizado a 1225°C, en continuo en atmósfera de hidrógeno (a), de argón (b) y de nitrógeno (c).

El contenido en carbono de las muestras aparece en la figura 8.12. Las diferencias aquí son apreciables entre las muestras sinterizadas en atmósfera de argón y de nitrógeno y las sinterizadas en hidrógeno. El contenido en carbono se ha mantenido ligeramente por encima de los niveles iniciales para las muestras sinterizadas en atmósfera de argón, y ligeramente por debajo cuando la sinterización fue llevada a cabo en nitrógeno. Estos resultados pueden ser debidos a que parte del contenido en carbono residual de las muestras en marrón se empleó, durante la sinterización en nitrógeno en la transformación carburo-carbonitruro, lo que no sucedió en el caso de emplear atmósfera de argón. Cuando la sinterización se llevó a cabo en hidrógeno, el contenido en carbono disminuyó, a veces muy por debajo del contenido inicial del polvo. La gran actividad del hidrógeno ha llegado a reducir hasta en un 30% el contenido inicial de carbono, en muestras como por ejemplo la 50-3,5, la 55-3,5 y la 60-1,5.

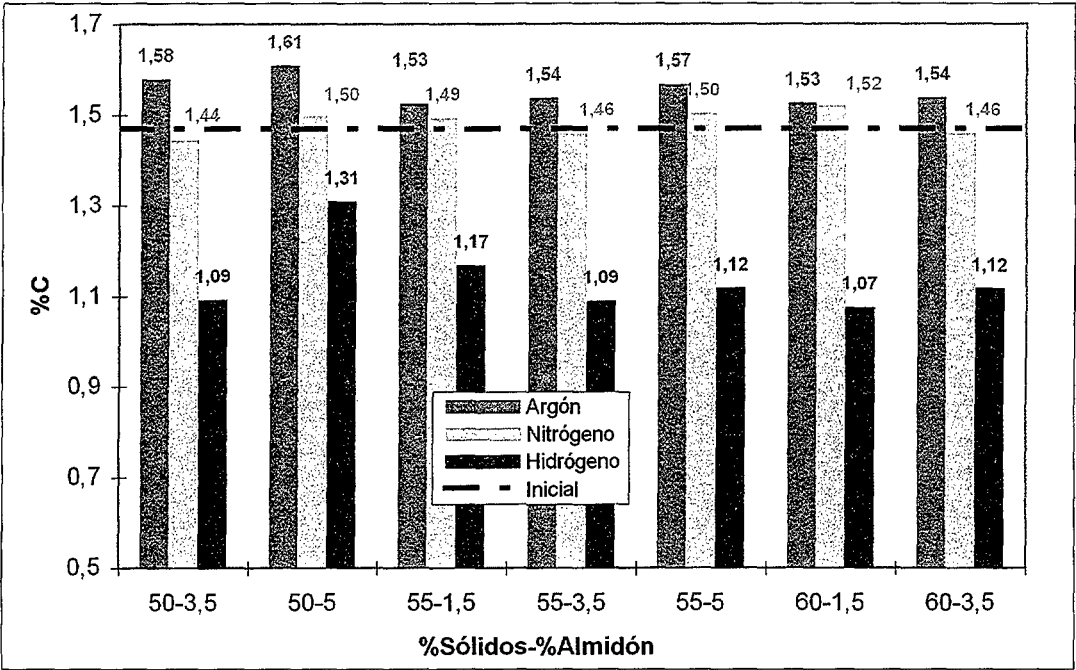


Figura 8.12. Contenido en carbono de las muestras de acero T15 sinterizadas a 1225°C en atmósfera de hidrógeno, de argón y de nitrógeno.

El contenido en oxígeno encontrado en las probetas sinterizadas en las diferentes atmósferas se muestra en la figura 8.13.

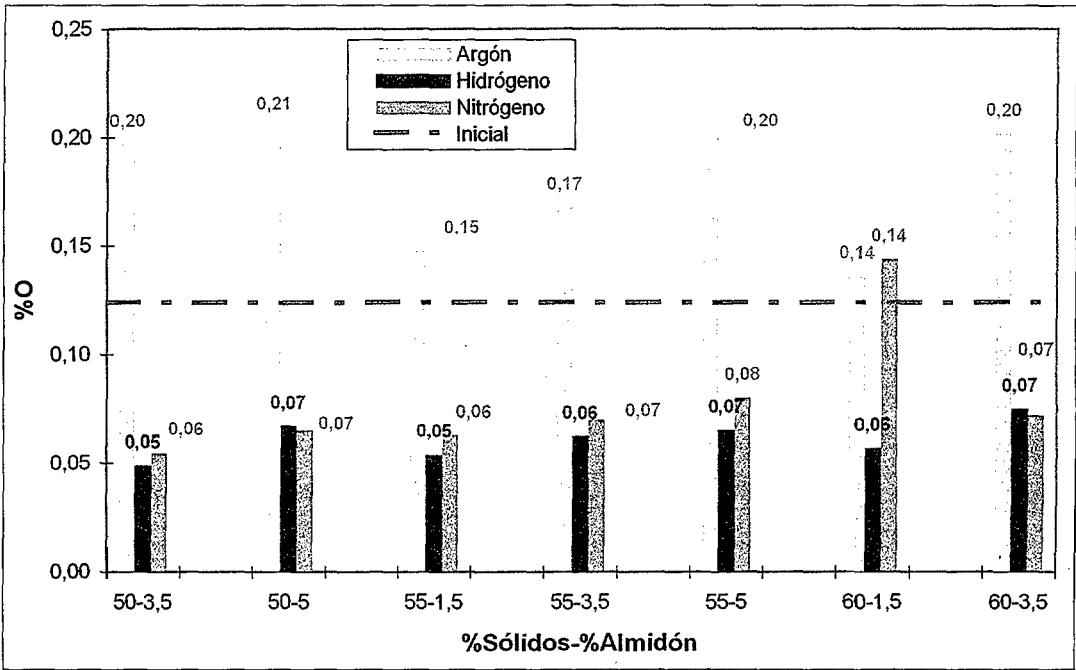


Figura 8.13. Contenido en oxígeno para las muestras de acero T15 sinterizadas a 1225°C en atmósfera de hidrógeno, de nitrógeno y de argón.

Tanto la atmósfera de hidrógeno como la de nitrógeno fueron capaces de disminuir el nivel de oxígeno por debajo del contenido inicial del polvo, mientras que la atmósfera de argón mantuvo valores por encima de los del polvo base casi los de los compactos en marrón (ver figura 7.15). Esto se debe a que la atmósfera inerte no ha sido capaz de eliminar ni el carbono ni el oxígeno presente en los compactos en marrón, es más, éste se ha visto incrementado ligeramente en algunos de los casos.

Considerando en general la actuación de las tres atmósferas, conviene destacar que llevando a cabo la sinterización en atmósfera de hidrógeno, pese a los buenos resultados obtenidos para los valores de densidad, tanto las microestructuras como el contenido en carbono dejado tras la sinterización fueron pobres y por tanto, no cabría esperar unas buenas propiedades mecánicas finales. Similares consideraciones podrían hacerse para la posibilidad de sinterizar en argón. Al ser un gas tan inerte no tiene apenas influencia en los mecanismos de sinterización y ni tan siquiera disminuye el contenido final de las muestras en oxígeno, aunque mantenga el porcentaje de carbono final en unos niveles aceptables. Otro factor a tener en cuenta es el precio de ambos gases y la peligrosidad de manejo en el caso del hidrógeno. Por tanto una atmósfera rica en nitrógeno y pese a la baja densidad obtenida se perfila como la más adecuada para sinterizar el acero T15 consolidado con almidón.

8.3.1.3. Influencia del tipo de ciclo empleado, en continuo o por etapas.

Durante los experimentos previos se llevaron a cabo estudios de eliminación de polímeros con atmósfera de hidrógeno a 600°C durante 30 minutos. Con el objeto de comparar su influencia en la sinterización, se realizaron experimentos empleando un ciclo continuo, N_2-5H_2 y un ciclo por etapas, con una primera de eliminación de orgánicos en hidrógeno y posterior sinterización en atmósfera de N_2 , a 1225°C.

En la figura 8.14 se muestran los valores de densidad y de variación dimensional. Las variaciones fueron muy significativas, especialmente en los valores de densidad. El mejor valor de densidad de sinterizado se obtuvo para la mezcla 55-5 en continuo, un 98,5% de la teórica, mientras que las mayores contracciones se dieron en las muestras con mayor volumen de fase acuosa, esto es, 50-3,5 y 50-5. El ciclo en continuo favoreció en gran medida estos valores. Parece lógico pensar que la eliminación del polímero en atmósfera de hidrógeno fue más efectiva y por tanto dejó menos carbono libre para mejorar la sinterización posterior.

Sin embargo los contenidos en carbono tras la sinterización fueron menores para la realizada en continuo que para la llevada a cabo por etapas, tal y como se observa en las figuras 8.15 y 8.16. Esta descarburación se presentó fundamentalmente en las probetas con mayor cantidad de sólidos.

La ligera descarburación de las probetas en atmósfera de nitrógeno-hidrógeno puede atribuirse a la presencia de esa pequeña cantidad de reductor que no se encuentra en cambio en la atmósfera de nitrógeno. Pese a ello las propiedades finales de los dos materiales fueron visiblemente más altas realizando el ciclo en continuo. Posteriormente, se analizará la influencia de la temperatura en el ciclo de eliminación de los compuestos orgánicos.

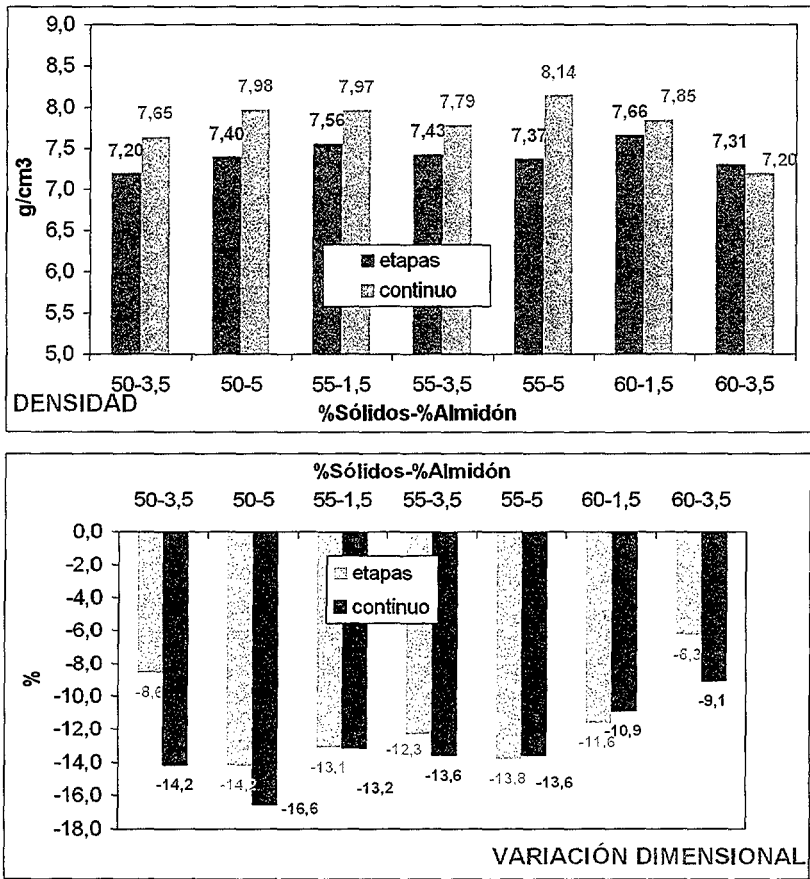


Figura 8.14. Valores de variación dimensional y densidad para el acero T15 sinterizado a 1225°C por etapas, en atmósfera de N₂ con ciclo de eliminación de compuestos orgánicos en hidrógeno y en continuo, atmósfera N₂-5H₂.



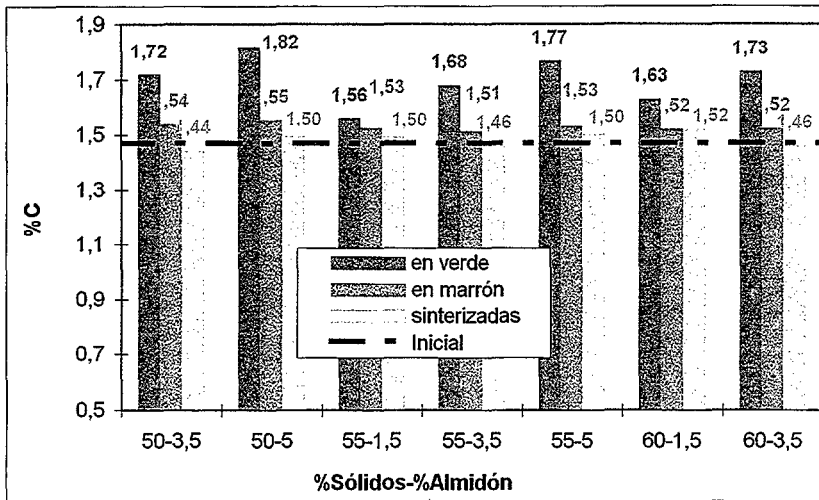


Figura 8.15. Contenido en carbono para el acero T15 sinterizado a 1225°C por etapas, con un ciclo de eliminación a 600°C en hidrógeno y posterior sinterización en nitrógeno.

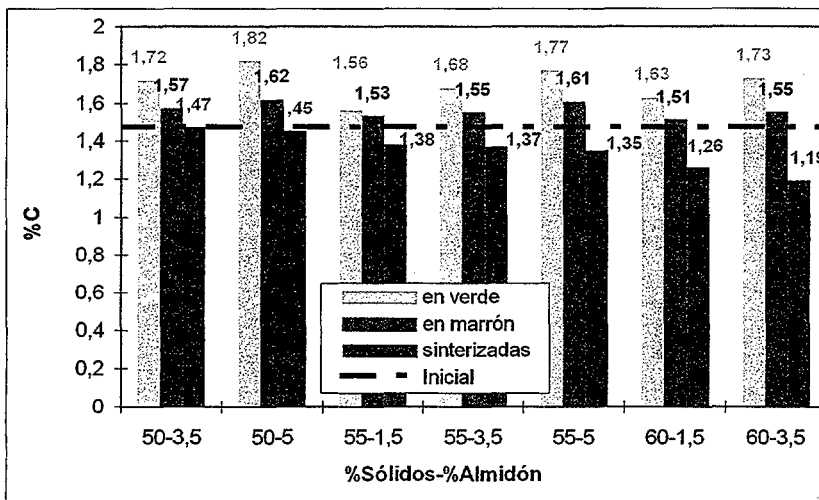


Figura 8.16. Contenido en carbono para el acero T15 sinterizado a 1225°C en continuo, con un ciclo de eliminación a 600°C y posterior sinterización en nitrógeno-hidrógeno.

Tras los resultados obtenidos resulta difícil el concluir porqué, a la luz de los valores, es más recomendable el empleo de un ciclo en continuo ya que, aunque la densidad es mas alta para dicho ciclo, el contenido en carbono en cambio es menor en la atmósfera de N_2-5H_2 empleada en el continuo. Esto supone que la presencia de la atmósfera es más significativa que quizá el ciclo en sí, pero las ventajas del ciclo en continuo son indudables. Se evita la manipulación de las piezas en marrón, estado muy frágil, y además el consiguiente ahorro en costes ya que no hay que cambiar de horno ni de atmósfera.

8.3.1.4. Influencia del tiempo de sinterización.

Una vez comprobado el efecto beneficioso que supuso el empleo de un ciclo en continuo y alcanzada una temperatura de sinterización muy cercana a la óptima, se procedió a evaluar la influencia del tiempo de sinterización en las características de los materiales a dicha temperatura. Así se emplearon, a 1225°C y en continuo en atmósfera de nitrógeno-hidrógeno, dos tiempos de sinterización, 30 y 60 minutos.

En la figura 8.17 aparecen reflejados los datos de densidad y de variación dimensional, los cuales fueron claramente más positivos cuando se realizó la sinterización durante 30 minutos.

La variación dimensional fue mayor para los materiales con más porcentaje en polvo al emplear 60 minutos como tiempo de sinterización. Esto se debe a una sobresinterización y con ello coalescencia de carburos lo cual supuso un aumento en la contracción, en detrimento de los valores de densidad. Las diferencias entre las microestructuras se aprecian en la figura 8.18.

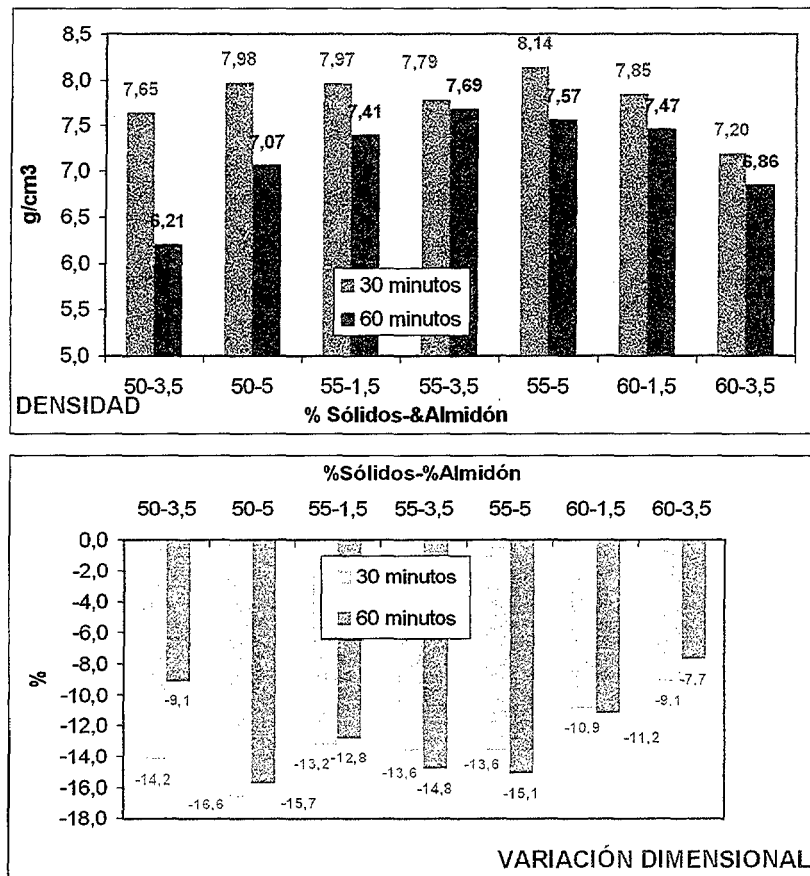


Figura 8.17. Valores de variación dimensional y densidad para el acero T15 sinterizado a 1225°C en continuo, con un ciclo de eliminación a 600°C, y posterior sinterización en atmósfera N₂-5H₂. Influencia del tiempo de sinterización.

Se observa con claridad en la microestructura de la probeta sinterizada durante 60 minutos la coalescencia de los carburos, así como su migración hacia los límites de grano. Cabe destacar aquí que dicha coalescencia se dio sólo en los carburos, los M_6C blancos, no en los carbonitruros de vanadio, negros. Esto posiblemente se deba a la capacidad de disolución y reprecitación que poseen los carburos, y que no aparece en los carbonitruros. La probeta sinterizada durante 30 minutos, presentó una microestructura más homogénea, con pequeños carburos y carbonitruros diseminados a lo largo de la matriz.

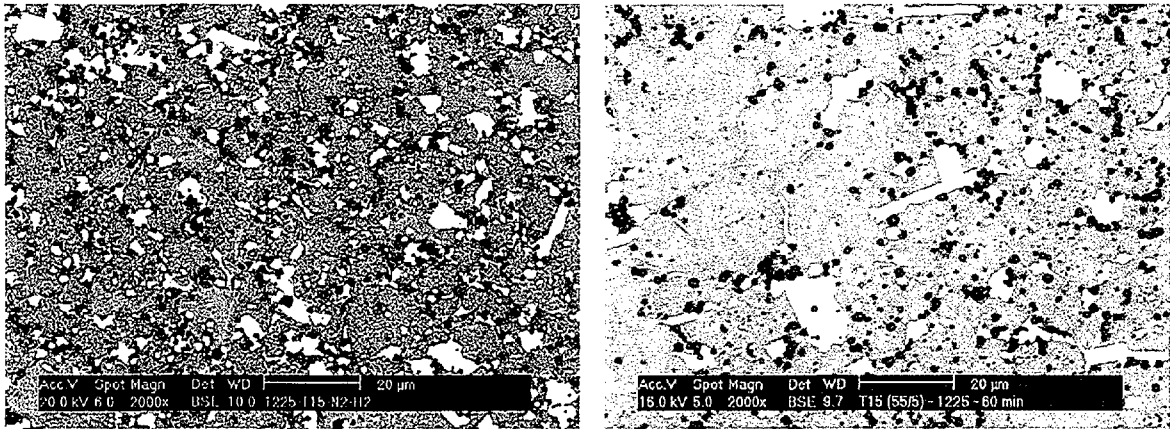


Figura 8.18. Microestructuras del acero sinterizado a 1225°C en atmósfera de N_2-5H_2 durante 30 (izquierda) y 60 minutos (derecha).

El aumento en el tiempo de sinterización supuso una descarburación mayor, como cabía esperar, figura 8.19. De nuevo aparece la tendencia observada con anterioridad, en la que las probetas con mayor cantidad de polvo presentan una descarburación mayor.

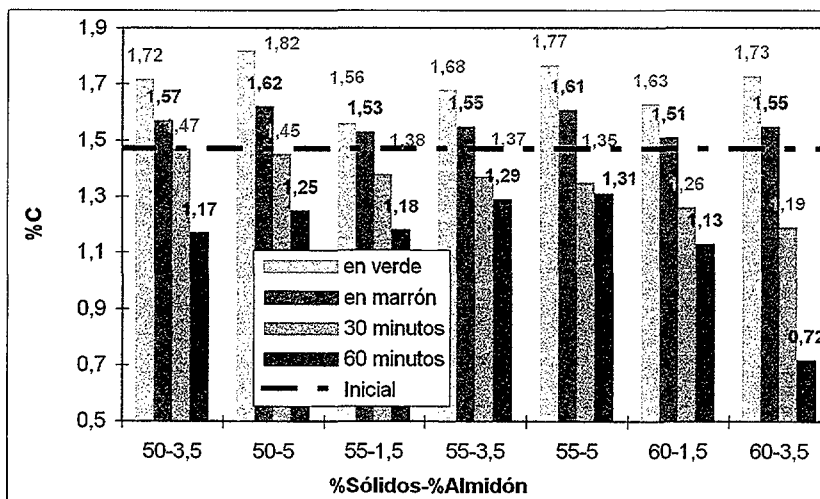


Figura 8.19. Contenido en carbono para el acero T15 sinterizado a 1225°C sinterizado en continuo, en atmósfera nitrógeno-5hidrógeno. Influencia del tiempo de sinterización.

8.3.1.5. Selección de las condiciones óptimas de sinterización.

De acuerdo a los resultados obtenidos en el análisis térmico, el acero T15 presentó una tendencia marcada a ganar peso tras la eliminación de los compuestos orgánicos al seguir aumentando la temperatura. Para evitar en la medida de lo posible este fenómeno, se decidió llevar a cabo los ciclos de eliminación de compuestos orgánicos a 450°C durante 30 minutos en lugar de a 600°C. Los valores de carbono encontrados para ambas temperaturas fueron bastante similares tal y como ya se explicó en el capítulo 7.

Así pues, tratando de agrupar toda la información obtenida con la experimentación llevada a cabo hasta el momento, los mejores resultados se obtuvieron para una sinterización durante 30 minutos, en un ciclo continuo y a una temperatura ligeramente por encima de 1225°C. Sin embargo, el empleo de una atmósfera de N_2 puro o de N_2-5H_2 no podía ser decidido en base sólo a los datos recopilados hasta el momento. Las propiedades obtenidas, sinterizando en ambas atmósferas, fueron mejores en cuanto a valores de densidad para la sinterización llevada a cabo en N_2-5H_2 pero la pérdida en carbono fue mayor. Por ello, y para decidir con objetividad si es mejor sacrificar densidad en favor de propiedades mecánicas, más favorables con un aumento en el contenido en carbono, se llevaron a cabo experimentos sinterizando en ambas atmósferas, con un ciclo en continuo a 1230°C durante 30 minutos y con etapa de eliminación a 450°C durante 30 minutos. Después se evaluaron todas las propiedades, incluidas las mecánicas.

La figura 8.20 muestra las propiedades de las probetas sinterizadas a las dos atmósferas, densidad, variación dimensional y dureza.

El comportamiento de las muestras con el porcentaje más bajo de polvo, 50% fue muy diferente para las dos atmósferas. Las propiedades fueron mucho mejores empleando una atmósfera de nitrógeno puro. En cambio, conforme aumenta la cantidad de polvo, 55 y 60%, las propiedades se igualan, obteniéndose densidades de alrededor del 98% para ambas atmósferas. Las durezas más altas corresponden como es lógico a las muestras con mayor cantidad de polvo, llegando a alcanzar valores de 600 HV, similares a los obtenidos para estos aceros rápidos sinterizados desde el punto de vista convencional y sin ser sometidos a ningún tratamiento térmico.

Las microestructuras encontradas para las muestras sinterizadas en ambas atmósferas mostraron una distribución de carburos fina y bastante homogénea, tal y como se observa en la figura 8.21. Sin embargo, es interesante reseñar aquí que los carburos de wolframio (blancos) son más grandes en atmósfera de N_2 que en N_2-5H_2 . En cambio los carbonitruros de vanadio (negros) poseen el mismo tamaño en ambas atmósferas, muy fino y redondeado.

Para determinar las propiedades mecánicas de estos aceros, se llevaron a cabo ensayos de resistencia a flexión en las muestras sinterizadas en ambas atmósferas, y los resultados se muestran en la figura 8.22.

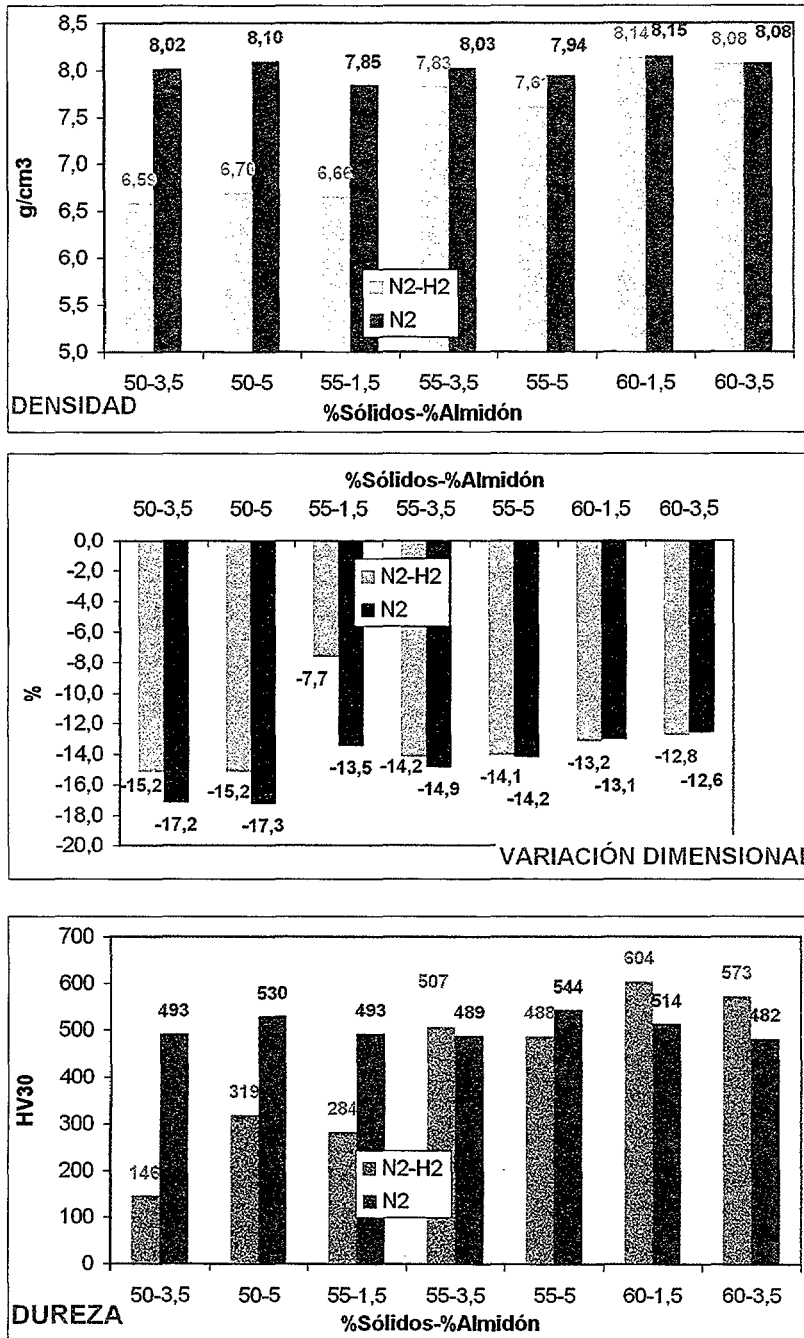


Figura 8.20. Valores de sinterización del acero T15 a 1230°C, 30 minutos en continuo, con ciclo de eliminación a 450°C y 30 minutos. Influencia de la atmósfera de sinterización.

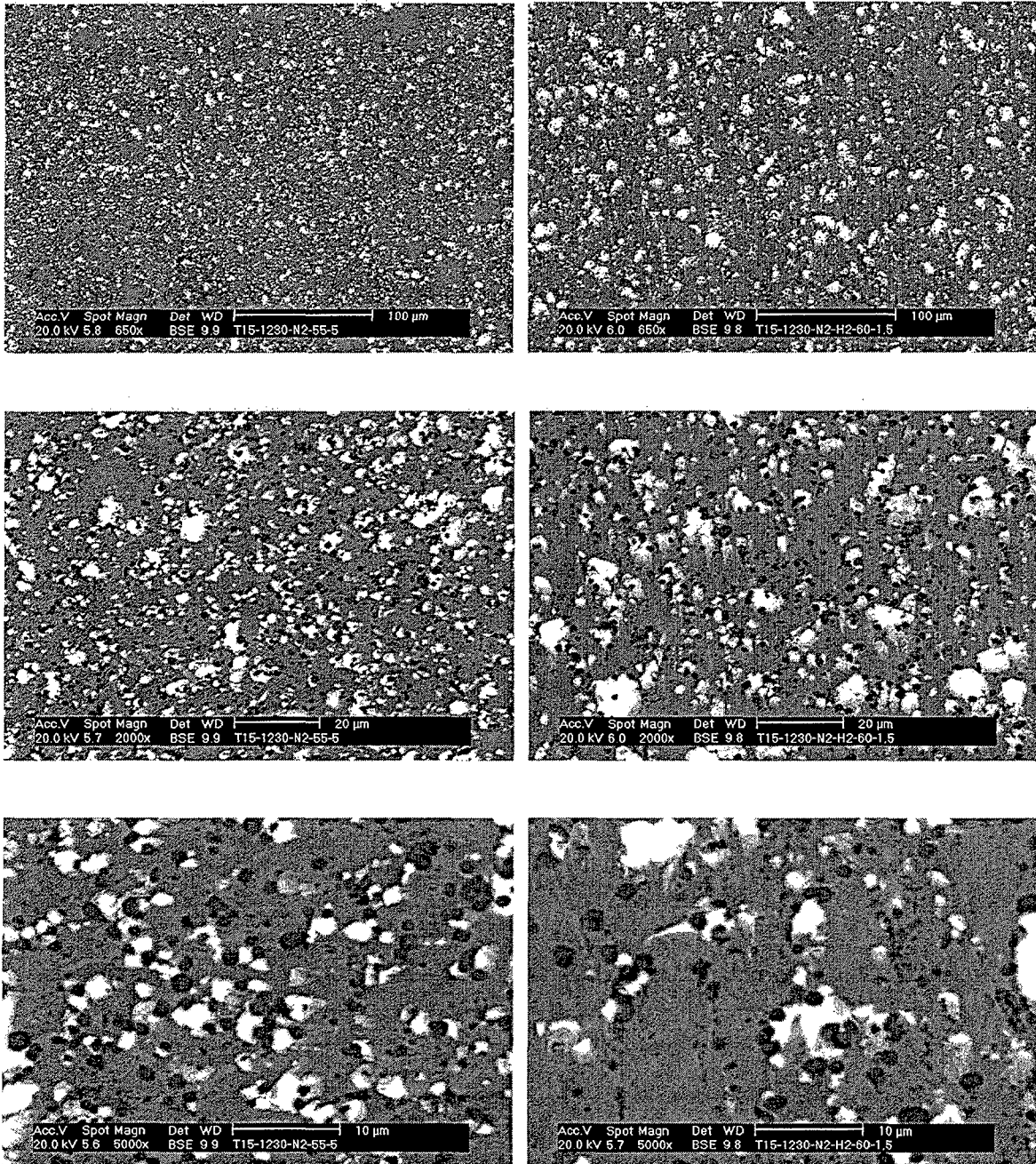


Figura 8.21. Microestructuras del acero T15 sinterizado a 1230°C con un ciclo de eliminación de 450°C/ 30 minutos, en atmósfera de N_2 (columna de la izquierda) y N_2-5H_2 (columna de la derecha). Diferentes detalles.

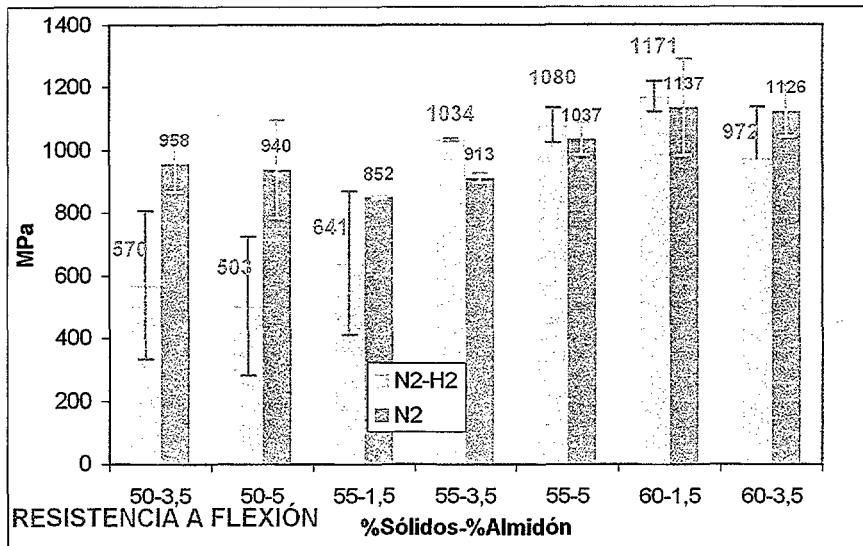


Figura 8.22. Resistencia a flexión del acero T15 a 1230°C, 30 minutos en continuo, con ciclo de eliminación a 450°C 30 minutos. Influencia de la atmósfera de sinterización.

En primer lugar es interesante destacar que, en atmósfera de nitrógeno, tal y como ya se comprobó con los datos de densidad, dureza y variación dimensional, los valores de resistencia a flexión fueron altos en general para todas las mezclas mientras que en atmósfera de N_2-5H_2 , resultado fue muy pobre para las probetas con menor cantidad de polvo. También convendría destacar que, tal y como ocurrió con los valores de resistencia a flexión para las muestras en verde, la desviación estándar de los datos fue grande. Los mejores valores, coincidiendo de nuevo con los de densidad, se obtuvieron para las probetas con mayor cantidad de polvo, es decir, 55-3,5, 55-5, 60-1,5 y 60-3,5.

El contenido en carbono es el factor que se puede ver más influenciado por la atmósfera de sinterización. Ya se ha comprobado con muchos de los resultados anteriores que el contenido en carbono desciende en presencia de una atmósfera reductora, y el empleo de una atmósfera con un 5% de reductor, frente a otra sin él puede suponer una gran diferencia. En algunos de los valores, sobre todo en las probetas con poco contenido en sólidos, estas diferencias son más marcadas.

Tómese de nuevo el ejemplo de las mezclas 50-3,5 y 50-5. Su contenido en carbono está bastante por debajo del del acero base pero además es menor que el de las muestras sinterizadas en atmósfera de nitrógeno. En la figura 8.23 se observa esta influencia.

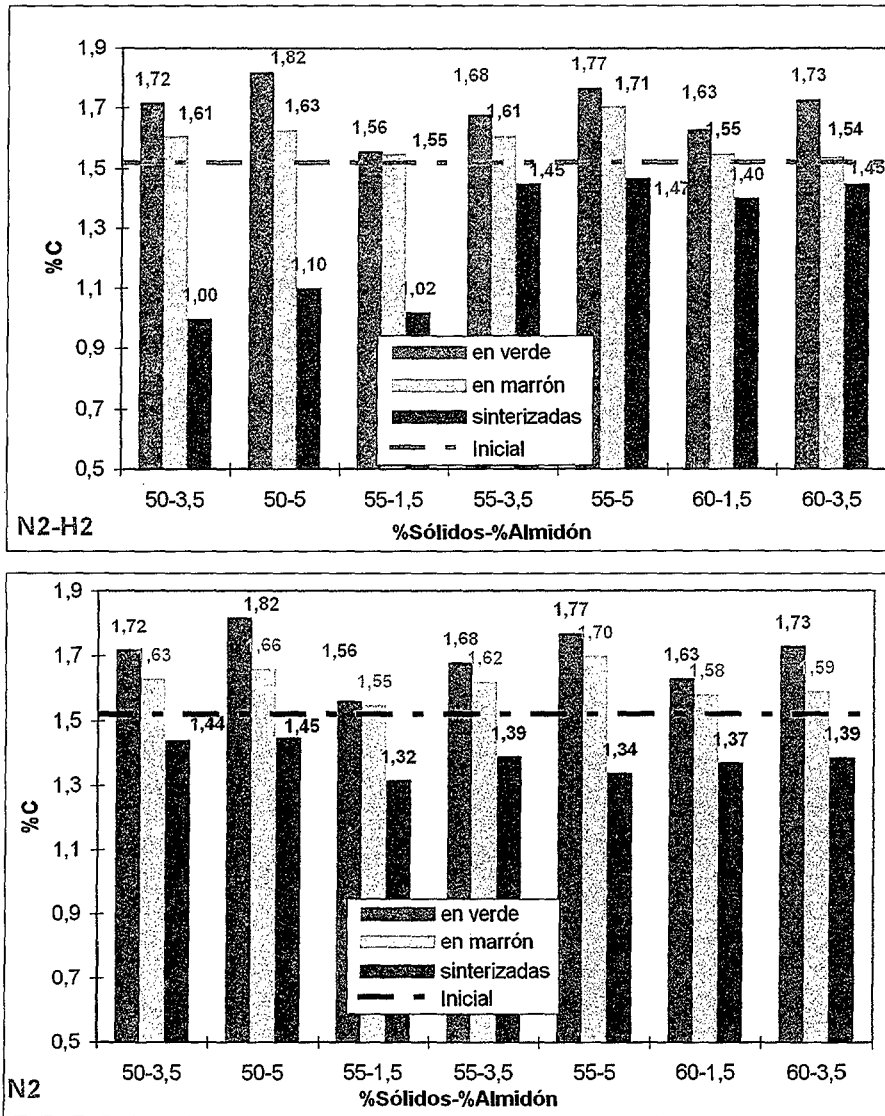


Figura 8.23. Contenido en carbono para las muestras de acero T15 sinterizadas a 1230°C durante 30 minutos con ciclo de eliminación en continuo a 450°C, 30 minutos. Influencia de la atmósfera de sinterización.

En el capítulo 9 se llevará a cabo el tratamiento estadístico de los resultados obtenidos en el apartado 8.3.1.5. y se elegirán los materiales fabricados con acero T15 que posean las mejores propiedades.

8.3.2. Sinterización del acero M2.

8.3.2.1. Influencia de la atmósfera de sinterización.

Es conocido que el acero M2 presenta grandes dificultades a la hora de ser sinterizado, especialmente para alcanzar una correcta densificación ¹⁴. Esto se debe fundamentalmente a su estrecha ventana de sinterización. De acuerdo a los datos obtenidos con el programa Thermo-Calc (ver apartado 8.1.) se fijó la temperatura de sinterización en 1250°C a partir de la cual se llevaron a cabo experimentos en diversas atmósferas de sinterización con objeto de documentar su influencia.

Así, se realizaron experimentos de sinterización a 1250°C durante 30 minutos con un ciclo de eliminación de compuestos orgánicos siempre en hidrógeno a 600°C y 30 minutos. Las atmósferas utilizadas fueron el vacío, la tradicional en el caso del acero M2, hidrógeno y argón, apoyándose en la mismas razones esgrimidas para la sinterización del acero T15 en el capítulo 8.3.1.2.

La figura 8.24 muestra los valores de densidad de sinterizado y de variación dimensional obtenidos para las probetas sinterizadas en atmósfera de argón, de hidrógeno y en vacío.

El primer detalle que llama la atención a la hora de analizar los resultados son los pobres valores de densidad obtenidos, tanto en la sinterización con atmósfera de hidrógeno como en la de argón o en vacío, especialmente teniendo en cuenta la gran contracción de volumen producida, mayor del diez por ciento en todos los casos. Los valores de densidad para la sinterización llevada a cabo en vacío están entre los obtenidos cuando se sinterizó en hidrógeno y en argón, siendo estos últimos los más bajos. El valor máximo se obtuvo para la probeta de composición 55-1,5 en hidrógeno, alcanzándose tan sólo un 95% de la densidad teórica. En vacío, los mejores valores se obtuvieron para las composiciones 50-3,5, 55-3,5 y 60-1,5 pero no superaron en ningún caso el 95% de la densidad teórica.

La explicación a este hecho puede darse en las microestructuras, ver figura 8.25, que mostraron una matriz llena de poros con dificultad para la densificación. Aún así, y pese a la presencia de porosidad, la matriz de las probetas sinterizadas en vacío presentó una microestructura homogénea, con carburos bien distribuidos. En el caso de las probetas sinterizadas en atmósfera de argón y de hidrógeno, aunque la contracción producida fuera importante, la sinterización no pudo ser efectiva ya que la porosidad interna no se cerró.

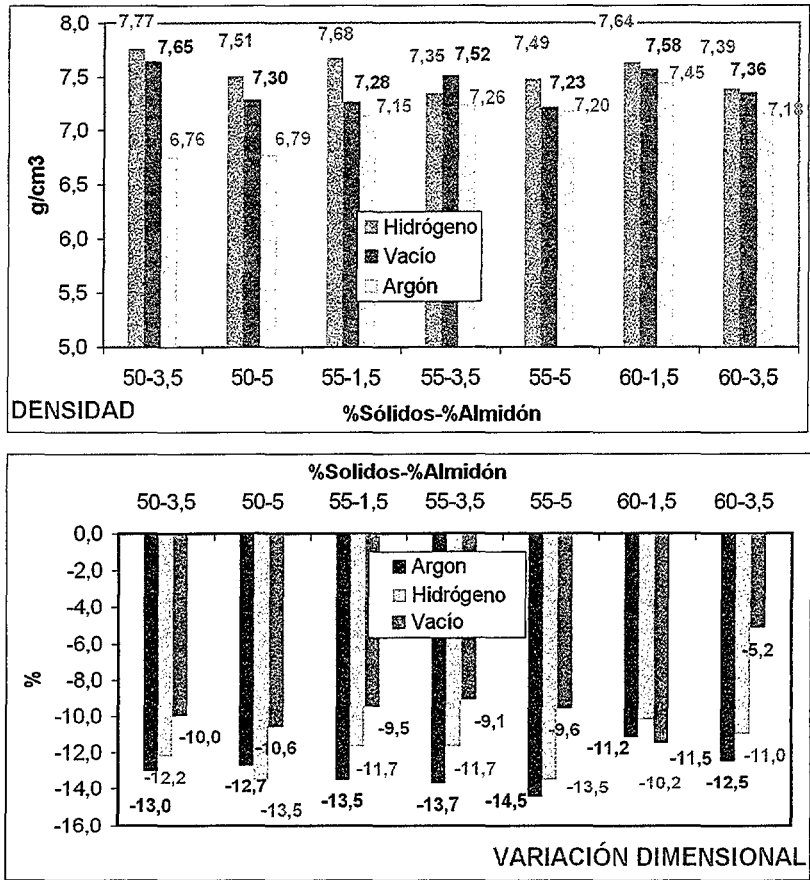


Figura 8.24. Valores de variación dimensional y de densidad para el acero M2 sinterizado en vacío, en hidrógeno y en argón a 1250°C.

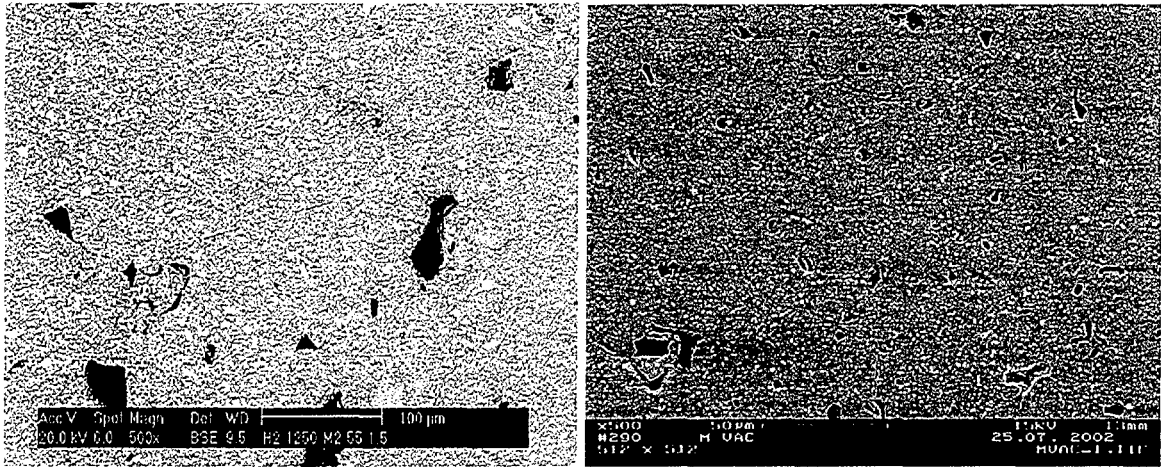


Figura 8.25. Microestructura del acero M2 sinterizado a 1250°C en atmósfera de hidrógeno, composición 55-1,5, (izquierda) y en vacío composición 50-3,5 (derecha).

Se observa la existencia de porosidad, pero se trata de grandes poros en pequeña cantidad, lo que puede explicar que, dentro de los bajos valores obtenidos en general, los correspondientes a estas composiciones respectivas sea los más altos. Se aprecia además que la distribución de carburos es homogénea y que estos son finos en ambos casos.

El principal inconveniente de llevar a cabo la sinterización en hidrógeno es la fuerte descarburación que se produce tal y como se comentó para el acero T15. Esto tendrá una influencia importante en las propiedades mecánicas, que serán bastante más bajas que cuando el contenido en carbono es el del acero base. La figura 8.26 muestra el contenido final en carbono de las muestras sometidas a sinterización en atmósfera de hidrógeno. Estos valores aparecen comparados con los obtenidos tras sinterizar en atmósfera de argón y en vacío además del contenido en carbono del polvo base. Se han suprimido los valores obtenidos para los compactos en verde y en marrón por encontrarse ya representados en la figura 7.12.

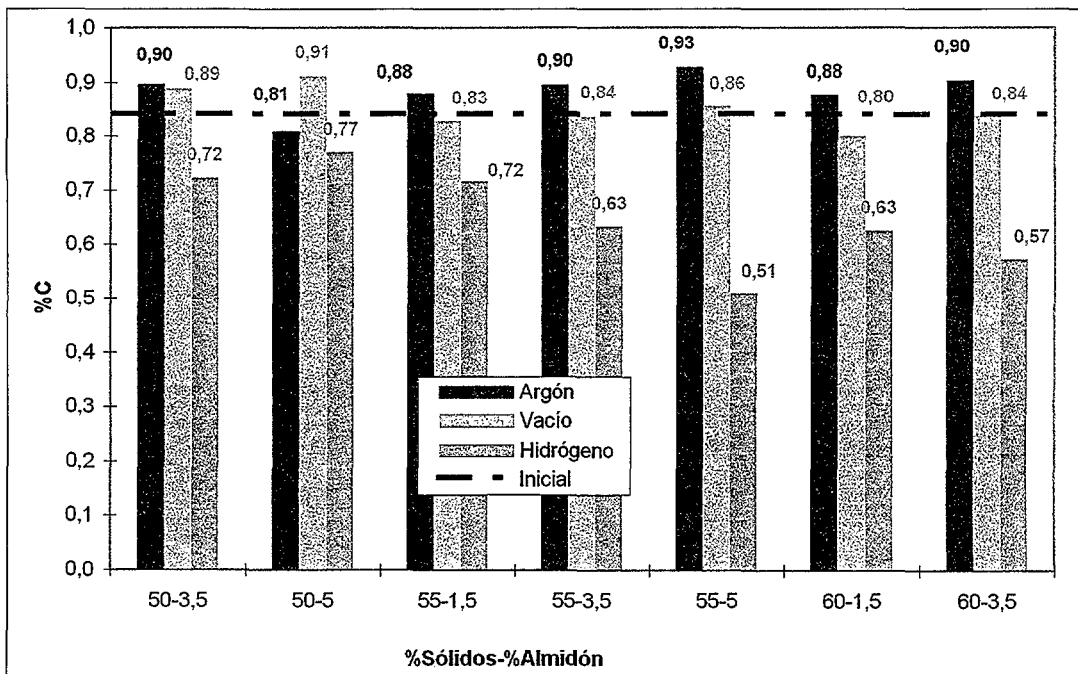


Figura 8.26. Contenido en carbono de las muestras de acero M2 sinterizadas a 1250°C en atmósfera de hidrógeno, de argón y en vacío.

Se observa con claridad que, mientras que para el caso de la sinterización en atmósfera de argón o en vacío los valores de carbono fueron muy similares a los obtenidos para las muestras en marrón, ver figura 7.12, la atmósfera de hidrógeno redujo casi a la mitad el contenido en carbono en algunas de las muestras, como por ejemplo en la 55-5.

Se observa sin embargo una tendencia opuesta al comparar los resultados obtenidos en vacío y en atmósfera de argón con los de atmósfera de hidrógeno. El porcentaje de carbono presente en las muestras sinterizadas en atmósfera de hidrógeno fue disminuyendo conforme aumentaba la cantidad de almidón. En cambio para las muestras sinterizadas en atmósfera de argón y en vacío el porcentaje de carbono que permanece fue mayor cuanto mayor era la cantidad inicial de almidón. Esto puede ser un indicativo de que el hidrógeno se comporta de forma mucho más reductora cuanto más elemento orgánico hay en las muestras. Esa tendencia es claramente visible para las muestras del 55% en volumen de sólidos. Para 1,5% de almidón el contenido en carbono es del 0,72% mientras que para el 3,5% es de 0,63 y para 5% de 0,51. En cambio, para la sinterización realizada en atmósfera de argón y para la misma cantidad de sólidos el contenido en carbono fue de 0,88, 0,90 y 0,93 respectivamente. Para la sinterización realizada en vacío estos valores fueron de 0,83, 0,84 y 0,86 mucho más parecidos entre si.

Para la sinterización llevada a cabo en vacío se pudo observar que la cantidad de carbono presente tras la sinterización fue la que más cerca se encontró, en todos los casos, de la del polvo base. En el caso de la sinterización llevada a cabo en argón, al ser éste un gas inerte, teóricamente no debería provocar ninguna interacción entre los diferentes elementos o compuestos que se forman, lo cual sucede en menor medida para el vacío. Este factor podría explicar porqué los distintos valores de carbono dejados por el argón o el vacío se diferencian entre sí en mucha menor medida que los de hidrógeno.

Con respecto a la variación en la cantidad de sólidos se observa que, al aumentar ésta, el contenido en carbono disminuye de forma muy acusada para la sinterización en atmósfera de hidrógeno. Así por ejemplo la muestra 55-5 contiene un 33% menos de carbono que la 50-5. En el caso de la sinterización en argón la muestra 55-5 contiene un 12% más que la 50-5.

Estas diferencias en el contenido en carbono pueden deberse no sólo a la atmósfera sino también al contenido en oxígeno de las muestras. En la figura 8.27 se puede observar la cantidad de oxígeno presente en las muestras tras su sinterización en atmósferas de hidrógeno y de argón y en vacío.

El contenido en oxígeno tras la sinterización en ambas atmósferas, hidrógeno y argón, así como en vacío está muy por debajo del de las muestras en verde o en marrón, ver figura 7.14. Esto es indicativo por tanto de que el oxígeno es eliminado por el carbono independientemente de la atmósfera empleada, esto es, que tanto las atmósferas, una reductora y otra inerte como el vacío facilitan la reducción del oxígeno presente en las muestras a través del carbono.

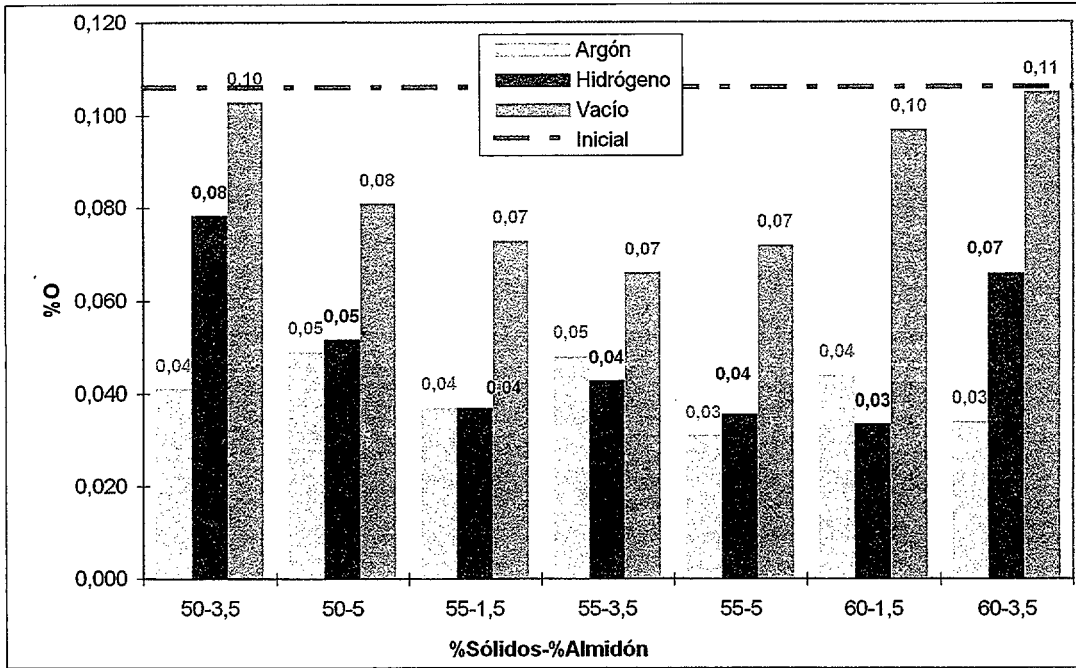
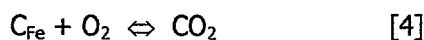
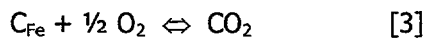
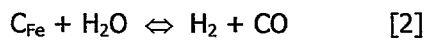
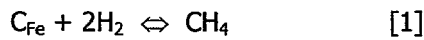


Figura 8.27. Contenido en oxígeno para las muestras de acero M2 sinterizadas a 1250°C en atmósfera de hidrógeno, de argón y en vacío.

Sin embargo conviene notar que, si bien el empleo de vacío también redujo el oxígeno por debajo del contenido inicial del polvo, no lo hizo en la misma proporción que ambas atmósferas. La explicación a este comportamiento se puede encontrar en la bibliografía.

Según Phillips y col. ¹⁵, cuando se utiliza una atmósfera de hidrógeno puro puede haber un proceso de descarburación ya sea mediante la combustión del carbono con hidrógeno, por la presencia de una cantidad excesiva de humedad en la atmósfera o por el oxígeno presente en el polvo.

Las reacciones que pueden ocurrir son las siguientes:



En el caso de esta tesis se dan todos los factores anteriormente mencionados, existe oxígeno en cantidad suficiente en las muestras en marrón y existe posiblemente agua aún atrapada en el almidón que no ha sido eliminado puesto que el proceso de eliminación de compuestos orgánicos no fue completo.

Estos datos podrían llevar a la conclusión de que la descarburación masiva que se ha producido sinterizando en atmósfera de hidrógeno se debe a su papel reductor, que ha permitido la reducción de óxidos a través del carbono presente. El hecho de que en presencia de una atmósfera de argón se haya eliminado prácticamente la misma cantidad de oxígeno pero sin que se produzca descarburación posiblemente se deba a que la reducción fue llevada a cabo por el carbono de los compuestos orgánicos que aún poseían las muestras en marrón, sin que se produjese implicación del carbono perteneciente a la matriz de acero.

8.3.2.2. Influencia de la temperatura de sinterización.

a) Efecto del nitrógeno.

Igual que ocurrió con el acero T15, para el M2 también se llegó a la conclusión de que la sinterización en atmósferas de hidrógeno y de argón no aportaba ninguna ventaja sobre el medio tradicional, el vacío. Sin embargo, y haciendo referencia de nuevo al caso del acero T15 en el que sí se produjeron mejoras, se realizaron pruebas de sinterización en nitrógeno con objeto de estudiar la influencia y la posible mejora en la ventana y en la temperatura de sinterización. Se empleó al igual que en el caso anterior, una composición, la 60-1,5.

Se realizaron un total de cinco experimentos empleando cinco temperaturas diferentes, que siempre fueron en aumento ya que los análisis de las propiedades y las microestructuras mostraron que la sinterización no había sido completa.

La tabla VIII.2 resume las propiedades obtenidas para las diferentes temperaturas.

Tabla VIII.2. Valores obtenidos para el acero M2 sinterizado en N₂. Dens. M2 = 8,10 g/cm³

T sinterización (°C)	Variación dimensional (%)	Densidad (g/cm ³)	Densidad relativa (%)	Dureza (HV5)
1255		7,58	93,6	
1265		7,87	97,2	
1270	10,5	7,32	90,4	318
1275	13,5	8,02	99	512
1280	13,5	8,03	99,1	576

En primer lugar es interesante destacar que con ninguna de las temperaturas se alcanzó la máxima densificación, pero además, que la temperatura de sinterización óptima obtenida estuvo entre 35 y 40 grados por encima de la predicha por el diagrama de fase. La razón de esto se debe buscar en

la influencia de la atmósfera y en las características de procesado. Durante el conformado y secado las muestras de acero M2 mostraron cierta oxidación en la superficie que pudo ser la responsable de una mayor eliminación de carbono durante la sinterización, gracias al oxígeno presente, dejando la matriz con menos carbono para mejorar la sinterización.

A su vez, la transformación de los carburos de vanadio en carbonitruros con la consiguiente liberación de carbono que tenía lugar en el acero T15 no ocurre o lo hace en muy poca cantidad, para el acero M2. Esto es debido fundamentalmente a que su contenido en vanadio, 1,95% no parece suficiente para que la transformación se pueda llevar a cabo. Para corroborar estos datos se midió la ganancia en peso de las muestras que fue negativa en todos los casos, indicativo de la falta de absorción de nitrógeno.

En cuanto a los valores, 1275 y 1280°C parecen ser los más idóneos para sinterizar el acero M2 en nitrógeno pero aunque los valores de densidad y de dureza fueron adecuados, las microestructuras mostraron algunas diferencias. El estudio de éstas completó los resultados anteriores.

La figura 8.28 muestra las microestructuras obtenidas para las temperaturas de 1255 y 1265°C empleando un microscopio óptico. El detalle más importante es la porosidad que se observa, debida fundamentalmente a una temperatura baja de sinterización. Aún así, la densidad ha aumentado y el número de poros ha disminuido para los diez grados de diferencia.

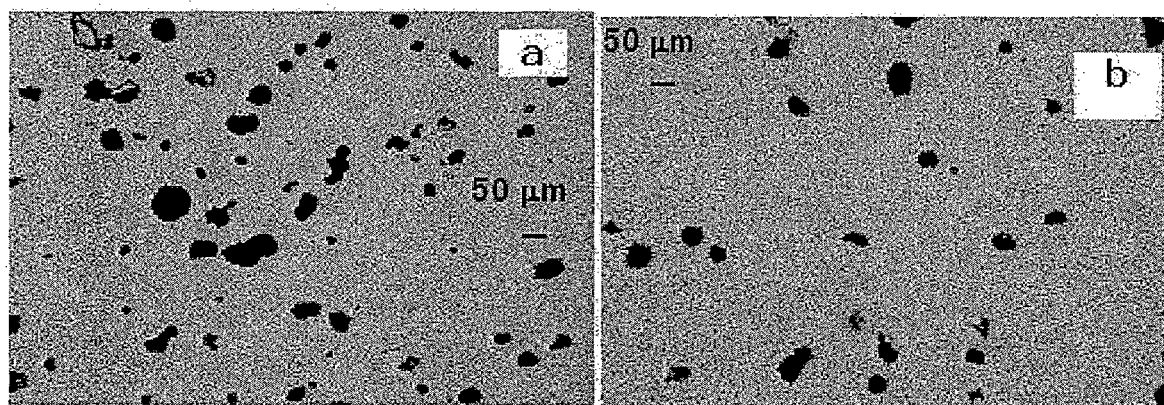


Figura 8.28. Microestructura del acero M2 sinterizado en nitrógeno, 1255°C (a) y 1265°C (b).

La figura 8.29 muestra las microestructuras del acero sinterizado a 1270, 1275 y 1280°C. A 1270°C la distribución de carburos fue fina y homogénea aunque los datos de densidad y de dureza obtenidos fueron bajos. Esto puede deberse a que, aunque los carburos tienen un tamaño adecuado aún existe porosidad. Sin embargo para 1275°C tanto la densidad como la dureza son altas, aunque la microestructura comienza a mostrar una ligera coalescencia de carburos, lo cual significa el principio de la sobresinterización. Ésta se ve confirmada a 1280°C donde la red de

carburos ya se ha formado y aparecen estructuras eutécticas con puntos donde la matriz ha llegado a fundir.

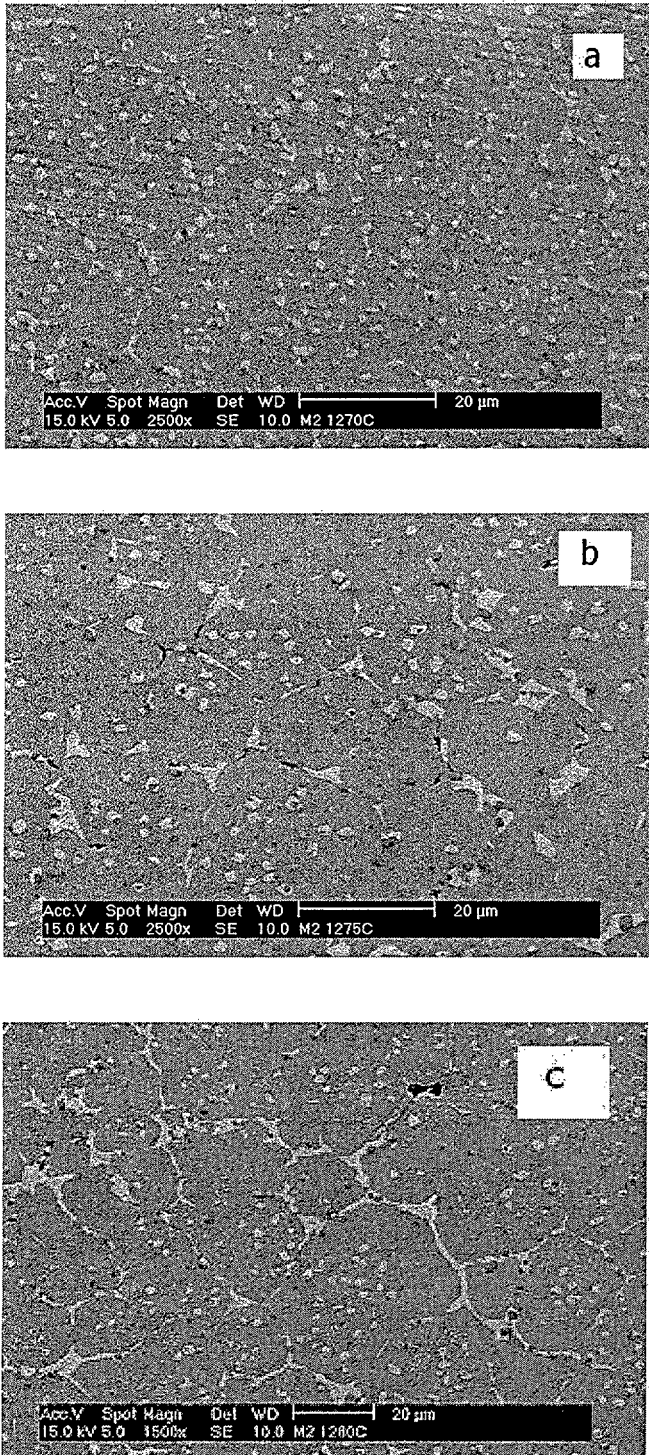


Figura 8.29. Microestructuras del acero M2 sinterizado en N_2 a 1270 (a), 1275 (b) y 1280°C (c).

De los resultados obtenidos en conjunto se puede llegar a la conclusión de que la sinterización del acero M2 en atmósfera de nitrógeno, no sólo aumenta la temperatura de sinterización sino que tampoco mejora la ventana, que sigue siendo muy estrecha. Así, a 1265° C el acero todavía está poco sinterizado, según se observa en la microestructura y las propiedades, mientras que a 1270°C aunque los valores de densidad y de dureza fueron muy bajos, la microestructura comenzó a mostrar signos, aunque muy leves de coalescencia de carburos. A 1275°C aunque los valores tanto de densidad como de dureza fueron mucho mejores, la microestructura ya muestra una gran coalescencia de carburos, e incluso la red comienza a dibujarse. A la temperatura de 1280°C la coalescencia es total y los carburos se encuentran formando una red a lo largo de los bordes de grano. Existen además áreas eutécticas.

De todo esto se considera responsable a la pequeña cantidad de vanadio presente en el acero M2 que no permite formar suficientes carbonitruros que

liberarían carbono y mejorarían con ello la sinterización lo que sí ocurre en aceros con alto contenido en vanadio. Además, la presencia de óxidos durante la etapa de conformado que posiblemente fueron reducidos por el carbono presente durante la sinterización limitó la disponibilidad de éste para la mejora de la sinterización ^{16, 17}.

Algunos autores ^{12,13} han estudiado la influencia del nitrógeno en los aceros tipo M, llegando a la conclusión de que su presencia aumenta la temperatura de solidus en el diagrama de fases del acero.

Por tanto, y a la vista de los resultados obtenidos para las atmósferas de nitrógeno, hidrógeno y argón se optó por recurrir al vacío como método más adecuado de sinterización del acero M2.

b) Efecto del vacío.

Para realizar los experimentos previos que sirvieron para optimizar la temperatura de sinterización, se empleó un ciclo de eliminación en atmósfera de hidrógeno, a 600°C y 30 minutos de meseta. La sinterización fue llevada a cabo en vacío a 1250 y 1260°C.

Los resultados obtenidos se muestran a continuación. La sinterización a 1250°C fue pobre, con una densidad muy baja. En cambio la sinterización realizada a 1260°C supuso una mejora en los valores de densidad y variación dimensional pero las microestructuras mostraron una fuerte sobresinterización. La figura 8.30 muestra los valores de densidad y de variación dimensional.

Se observa que mientras que las diferencias en la variación dimensional sufridas por las mezclas a las diferentes temperaturas fue importante, la densidad en cambio fue sólo ligeramente superior para la sinterización a 1260°C especialmente para el caso de la muestra 50-5, que presentó un 99% de la densidad teórica. Las microestructuras confirmaron la falta de sinterización del acero a 1250°C y la sobresinterización a 1260°C, figura 8.31.

Es claramente visible la sobresinterización del acero a 1260°C con grandes áreas de carburos que coalescen formando una red que define los bordes de grano. En el centro de éstos se han situado el resto de carburos que no se han agrupado. Incluso es posible apreciar en algunos bordes de grano como existe principio de fusión de la matriz. En cambio para el acero sinterizado a 1250°C la porosidad es grande aunque la microestructura presenta de nuevo pequeños carburos finamente distribuidos a lo largo de la matriz.

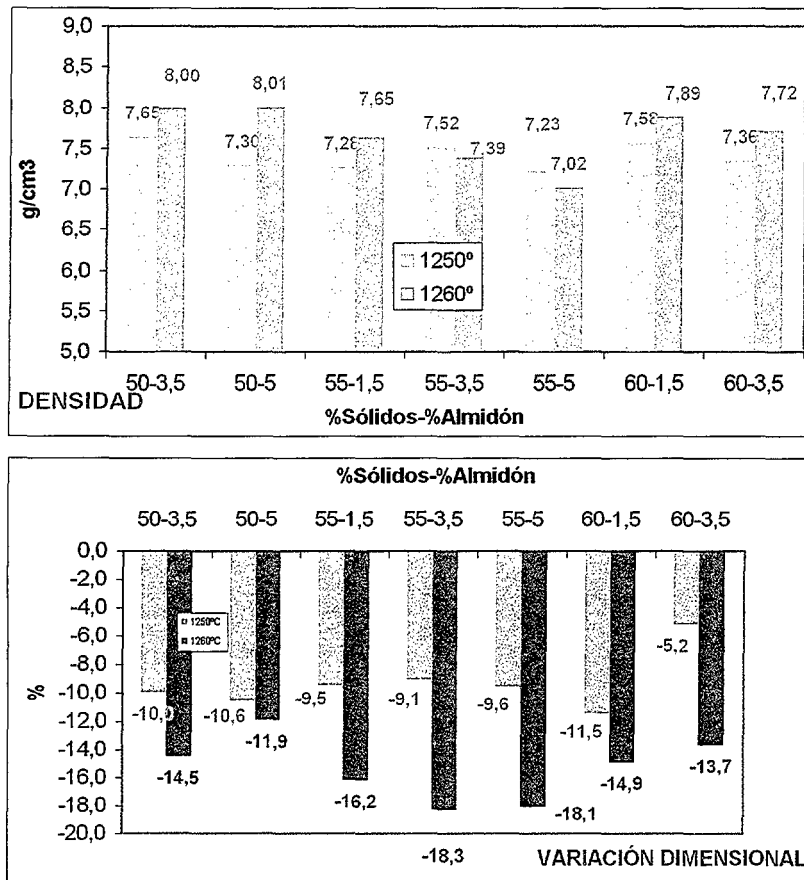


Figura 8.31. Valores de variación dimensional y densidad para el acero M2 sinterizado en vacío a 1250 y 1260°C.

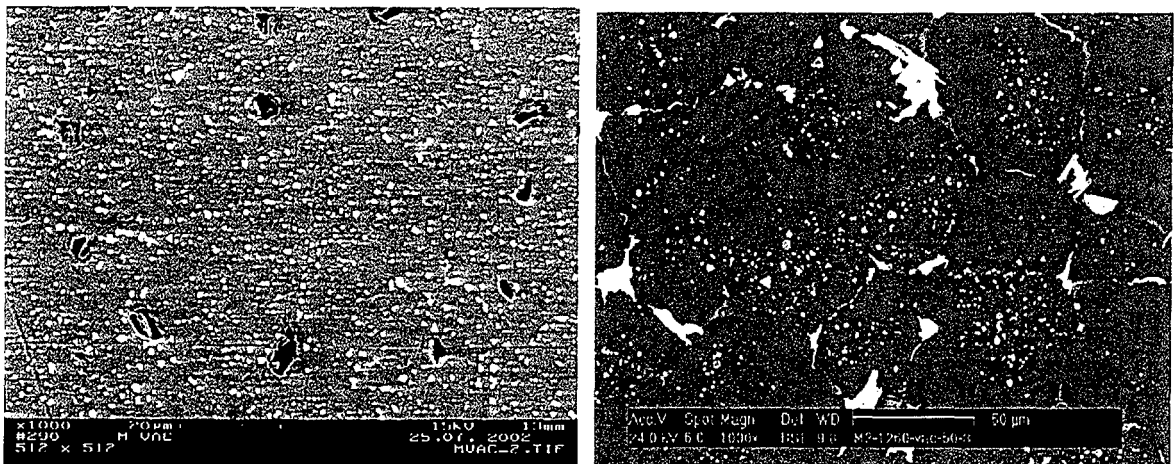


Figura 8.32. Microestructura del acero M2 sinterizado a 1250°C (izquierda) y a 1260°C (derecha) en vacío con eliminación de compuestos orgánicos en atmósfera de hidrógeno a 600°C.

El contenido en carbono también se tuvo en cuenta. La descarburación no se produjo, mientras que el oxígeno fue eliminado en su totalidad, quedando un residuo muy pequeño, tal y como sucedía para el caso de las atmósferas de argón y de hidrógeno. Las figuras 8.32 y 8.33 muestran los resultados obtenidos para la sinterización llevada a cabo a las diferentes temperaturas.

El contenido en carbono, para las muestras sinterizadas a 1250°C, se mantuvo en los valores del acero base, salvo para las muestras con menor cantidad de polvo, 50-3,5 y 50-5 donde no se eliminó todo el carbono dejado por los polímeros.

Los valores obtenidos para la temperatura de 1260°C se mantuvieron alrededor de 0,84 %, el contenido inicial del acero. La diferencia entre el contenido en carbono de las muestras 50-3,5 y 50-5 para las dos atmósferas puede explicar porqué los valores de densidad fueron superiores para 1260°C, ese carbono extra del acero en marrón se pudo emplear para mejorar la sinterización.

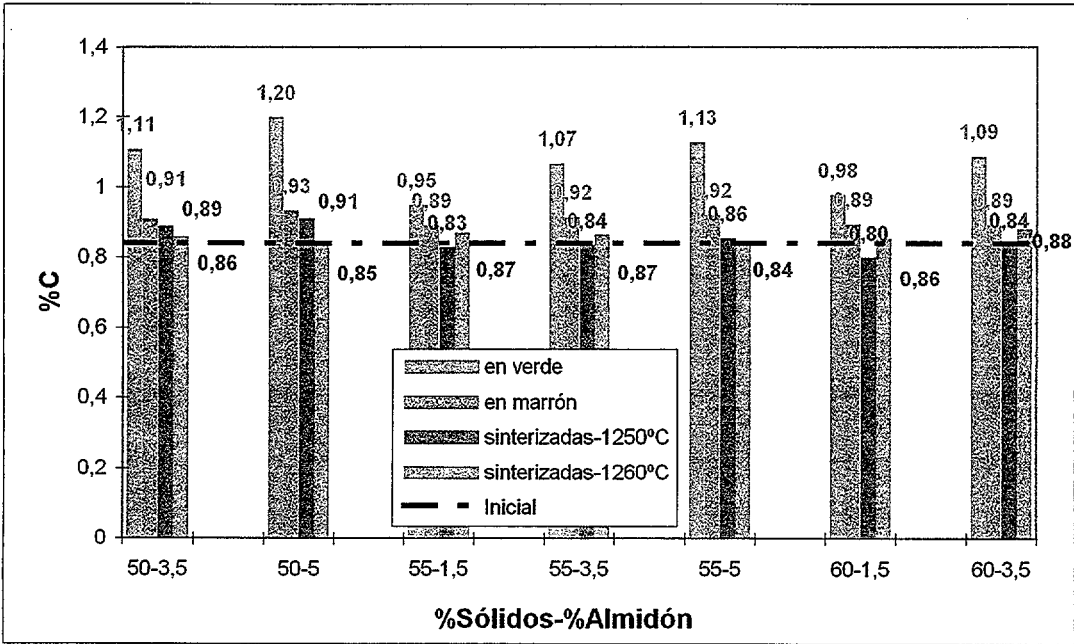


Figura 8.33. Contenido en carbono para las muestras de acero M2 sinterizadas en vacío a 1250 y 1260°C. Comparación con las muestras en verde y en marrón.

El contenido en oxígeno resultó por debajo del del acero base en todos los casos. Los valores de oxígeno más altos correspondieron a las mezclas 50-3,5 y 60-3,5.

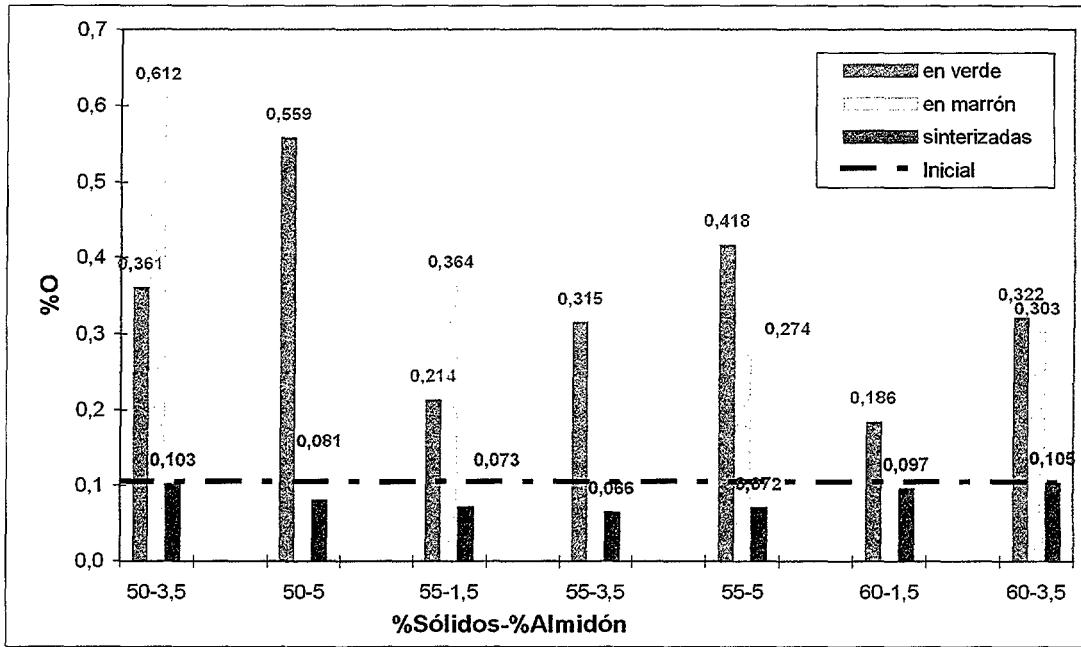


Figura 8.34. Contenido en oxígeno para las muestras de acero M2 sinterizadas en vacío a 1250°C. Comparación con las muestras en verde y en marrón.

Tanto la temperatura de 1250 como la de 1260°C no resultaron adecuadas para la sinterización del acero M2 conformado en estas condiciones. A la luz de los valores obtenidos la temperatura se encuentra entre estos dos valores. En el anexo se detalla un experimento llevado a cabo para las muestras elegidas tras el tratamiento estadístico, a 1255°C.

Como último apunte en la sinterización de ambos aceros, cabe destacar el hecho de que ha sido posible el conformar piezas, de geometría muy complicada y gran tamaño, alrededor de un kilogramo. Dichas piezas fueron conformadas con un 60% de polvo y 3,5% de almidón.

8.3.3. Importancia del ciclo de eliminación de compuestos orgánicos en la sinterización.

El hecho de utilizar un ciclo de eliminación de compuestos orgánicos en atmósfera de hidrógeno no supuso una gran mejora con respecto a las otras atmósferas a la hora de eliminar carbono. Las desventajas que presenta el hidrógeno frente a otros gases son su manejo, peligroso debido a su capacidad inflamable, su precio, alto y sobre todo la posibilidad de quedar atrapado en la matriz pese a su gran reactividad, lo cual podría producir fragilización del material. Existen evidencias de que el hidrógeno tiene un papel muy destacado en el mecanismo de agrietamiento. Los materiales férreos son susceptibles a este agrietamiento cuando se han tratado térmicamente para formar martensita ¹⁸. Por todo ello se decidió emplear la atmósfera de N_2-5H_2 , mucho más común en la práctica en la sinterización y tratamiento de acero rápidos.

Tras los análisis térmicos llevados a cabo y los experimentos en horno, se llegó a la conclusión de que la influencia del tiempo no fue determinante en la mayoría de los casos, a la hora de eliminar los compuestos orgánicos. Además se observó que la temperatura tenía una influencia negativa en el comportamiento del acero, es decir, que el aumento producía un comienzo de ganancia en peso del material. Por último, las diferencias entre los valores del carbono dejado tras el ciclo a 450 y 600°C fueron pequeñas, destacando que en ningún caso se produjo la eliminación completa. En base a esto se consideró conveniente la reducción de la temperatura, con el consiguiente ahorro de energía que supone el utilizar una temperatura más baja para el ciclo de eliminación de compuestos orgánicos.

Así pues, se realizaron, experimentos de sinterización en vacío a 1255°C, por entenderse que la temperatura de sinterización óptima debía estar entre 1250 y 1260°C, con un ciclo de eliminación de compuestos orgánicos a 450°C y 30 minutos en atmósfera de nitrógeno-hidrógeno. Dichos experimentos se llevaron a cabo sólo para los materiales que presentaron mejores condiciones de procesado etapa tras etapa.

8.4. CONCLUSIONES PARCIALES.

Para el acero T15:

- La temperatura de sinterización disminuye en 35°C si se emplea atmósfera de N_2 o de N_2-5H_2 durante la sinterización.
- La influencia del tiempo es negativa, el acero se sobresinteriza cuando éste aumenta.
- El emplear un ciclo en continuo evita el manejo de las muestras tras la eliminación del polímero en un estado muy frágil. Además supone un ahorro de energía.
- El ciclo de sinterización más adecuado para este acero conformado mediante la consolidación con almidón se debe llevar a cabo en atmósfera de N_2 o de N_2-5H_2 empleando 450°C y 30 minutos para la eliminación de los compuestos orgánicos y 1230°C y 30 minutos para su sinterización.

Para el acero M2:

- Su sinterización presenta más dificultades que la del acero T15.
- El empleo de atmósfera de N_2 no favorece ni la disminución de la temperatura ni el ensanchamiento de la ventana de sinterización.
- El ciclo de sinterización más adecuado para este acero, conformado mediante consolidación con almidón se debe llevar a cabo en atmósfera de N_2-5H_2 a 450°C durante 30 minutos para la eliminación de los compuestos orgánicos y sinterizar en vacío entre 1250 y 1260 °C durante 30 minutos.

En general las condiciones de eliminación de los compuestos orgánicos no influyen en la sinterización de forma apreciable, en comparación con la atmósfera y la temperatura.

8.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- ¹ B. Sundman, B. Jansson, J. O. Andersson. *Calphad*. Vol. 2, pp. 153-160. 1985.
- ² I. Ansara, B. Sundman. *Proceedings of the 10th Codata Conference*. Elsevier. 1986.
- ³ Cortesía de Sixto Giménez, Centro de Estudios e Investigaciones Técnicas (CEIT), San Sebastián, (España).
- ⁴ I. Aguirre, S. Giménez, S. Talacchia, T. Gómez-Acebo, I. Iturriza. *Powder Metallurgy*. Vol. 42, nº4, pp 353-357. (1999).
- ⁵ C. S. Wright, B. Ogel. *Powder Metallurgy*. Vol. 36, nº 3, pp. 213-219. (1993).
- ⁶ O. Grinder, L. Berglin, M. Sporrang. *Modern Developments in PM*. Vol. 17, nº 7, pp. 407- 425. (1985).
- ⁷ C. S. Wright, A. S. Wronski, I. Iturriza. *Materials Science and Technology*. Vol. 16, pp. 945-957. (2000).
- ⁸ O. Lyckfeldt, L.O. Nordberg and L. Nyborg. *Proceedings of the 2000 PM World Congress*. Vol. 2, pp. 810-813. (2001).
- ⁹ MPIF Standard 44. "Method for determination of dimensional change from die size of sintered metal powder specimens". (1986).
- ¹⁰ MPIF 43. "Determination of hardness of powder metallurgy products". (1991).
- ¹¹ MPIF 41. "Method for determination of transverse rupture strength of powder metallurgy materials" (1991).
- ¹² S. Jauregui, F. Fernández, R. H. Palma, V. Martínez, J. J. Urcola. *Metallurgical Transactions A*. Vol. 23 A, pp. 389-399. (1992).
- ¹³ G. S. Steven, J. J Hausner, T. A. Neumyer, J. M. Capenas. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. Vol. 62, pp. 180-194. (1965).
- ¹⁴ C. S. Wright, A. S. Wronski, I. Iturriza. *Materials Science and Technology*. Vol. 16, pp. 945-957. (2000).
- ¹⁵ M. A. Phillips, E. L. Streicher, M. Renowden, R. M. German, J. M. Friedt. *Powder Injection Molding Symposium- 1992*. P. H. Booker, J. Gaspervich, R. M. German. MPIF Princeton, Nueva York. pp. 371-384. (1992).
- ¹⁶ P. Romano, O. Lyckfeldt, N. Candela, F. Velasco. *Proceedings of the International Conference on Advances in Material and Processing Technologies 2001*. Vol. 3, pp. 1339-1346. (2001).
- ¹⁷ P. Romano, O. Lyckfeldt, N. Candela, J. M. Torralba. *Material Science Forum Vols*. 416-418, pp. 369-374. (2003).
- ¹⁸ E. Otero. *Corrosión y degradación de materiales*. Cap. 14, pp. 192. Síntesis (Madrid). (1998).

Capítulo 9. Tratamiento Estadístico de los Resultados

9.1. INTRODUCCIÓN..... 229

9.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL..... 231

 9.2.1. Tratamiento estadístico de los datos reológicos..... 231

 9.2.2. Tratamiento estadístico de todos los resultados..... 231

9.3. EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS..... 232

 9.3.1. Análisis estadístico de los resultados de la reología. 232

 9.3.2. Análisis estadístico de los resultados globales..... 235

 9.3.1.1. Acero M2.235

 9.3.1.2. Acero T15.237

9.4. CONCLUSIONES PARCIALES..... 241

9.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 242

9.1. INTRODUCCIÓN.

El objetivo de esta tesis doctoral fue, en todo momento el de proponer una nueva vía de procesamiento para los aceros rápidos pulvimetalúrgicos T15 y M2. Por ello, y llegados a este punto, lo que se impone es el tratamiento estadístico de todos los materiales. Este modelo matemático empleado supone un criterio para seleccionar, incluyendo todos los resultados obtenidos, los materiales que cumplieron una serie de requisitos a lo largo de todas y cada una de las etapas a las que fueron sometidos.

La estadística es una herramienta de ayuda en la selección de los materiales, ya que se trata de un número grande y complejo de datos. Se tuvieron en cuenta todos los datos disponibles de cada una de las mezclas a lo largo de todo su periplo, es decir, sus valores de módulo de almacenamiento y de tiempo de gelificación, valores de densidad y resistencia a flexión en verde, y valores de variación dimensional, densidad y resistencia a flexión y dureza cuando fue posible, una vez sinterizados en las distintas condiciones.

El método de estudio empleado se denomina método de conglomerados ("cluster method") y aborda el problema descriptivo de investigar si los elementos de una muestra forman un grupo homogéneo o no, y, en caso de que existan varios grupos de datos identificar qué elementos pertenecen a cada uno. Para ello se utilizó un programa estadístico, el SPSS, que analiza las posibles interacciones entre diferentes propiedades mediante el análisis por "clusters" o conglomerados. Este programa se emplea cuando se desea analizar variables de distintos tipos y permite mucha flexibilidad en la entrada de datos y en su manipulación, así como en la presentación de resultados. Además, este programa tiene algoritmos de cálculo bastante fiables y muy contrastados en distintas aplicaciones¹.

El análisis de conglomerados tiene por objeto agrupar elementos en grupos homogéneos en función de las similitudes entre ellos. Combina por tanto las observaciones en grupos homogéneos respecto a ciertas características (propiedades en cada grupo similares) pero teniendo en cuenta que cada grupo es diferente de los otros (propiedades entre los grupos diferentes). Estudia tres tipos de problemas:

1). Partición de los datos.

Se dispone de datos de los que se sospecha, son heterogéneos y se desea dividirlos en un número de grupos prefijado, de manera que cada elemento pertenezca a uno, y sólo uno de los grupos, todo elemento quede clasificado y además cada grupo sea internamente homogéneo.

2). Construcción de jerarquías.

Se desea estructurar los elementos de un conjunto de forma jerárquica por su similitud. Una clasificación jerárquica implica que los datos se ordenan en niveles, de manera que los niveles superiores contienen a los inferiores. Estrictamente, estos métodos no definen grupos, sino la estructura de asociación en cadena que pueda existir entre los elementos.

3) Clasificación de variables.

En problemas con muchas variables es interesante hacer un estudio exploratorio inicial para dividir las variables en grupos. Este estudio puede orientar a la hora de plantear los modelos formales para reducir las dimensiones. Las variables pueden clasificarse en grupos o estructurarse en una jerarquía¹.

Existen dos técnicas de "clustering": jerárquico y no jerárquico. El primero sigue un método algorítmico, de forma que el número de "clusters" en cada paso es uno menos que en el paso anterior. En el segundo, los datos son divididos en un determinado número de particiones o grupos, siendo cada uno un "cluster", es decir, el número de "clusters" debe conocerse a priori. Los métodos jerárquicos no requieren un conocimiento previo del número de "clusters". Sin embargo, su mayor inconveniente es que, una vez se asigna una observación a un "cluster", no puede reasignarse a otro. Ambos métodos se suelen emplear de forma complementaria, los jerárquicos en un sentido exploratorio y su solución refinada mediante un método no jerárquico^{2, 3}.

9.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

9.2.1. Tratamiento estadístico de los datos reológicos.

Debido a la importancia de que las características reológicas de las muestras tienen en el proceso se llevó a cabo un estudio previo de selección de materiales teniendo en cuenta solamente los datos de módulo de almacenamiento y de tiempo de gelificación. Después se compararon los resultados con los obtenidos tras el tratamiento global que incluyó todas las variables.

9.2.2. Tratamiento estadístico de todos los resultados.

El tratamiento estadístico se realizó, para el acero M2 con los datos que se obtuvieron sinterizando a 1260°C en vacío y con ciclo previo de 600°C en hidrógeno y, para el acero T15, con los datos recogidos a 1230°C sinterizando en atmósfera de N_2-5H_2 y de N_2 puro, en ciclo continuo y con eliminación de compuestos orgánicos a 450°C durante 30 minutos. Como ya se explicó con anterioridad, mientras que para el acero M2 fue posible decantarse desde el principio por una atmósfera de sinterización, no ocurrió lo mismo para el acero T15, de ahí el empleo de estudios más completos.

Para el acero M2 se tuvieron en cuenta los valores de módulo de almacenamiento, tiempo necesario para alcanzar dicho valor de módulo, la resistencia y la densidad en verde y la densidad y variación dimensional de las probetas sinterizadas a 1260°C. Una vez tabulados los resultados se procedió primero al análisis jerárquico, que agrupó los materiales en tres grupos o "clusters" y posteriormente se llevó a cabo un análisis no jerárquico, empleando los grupos obtenidos en el análisis jerárquico como centroides para la primera iteración. El resultado final fueron tres grupos de materiales, de los que se tomó aquél que presentó los mejores valores, grupo compuesto a su vez por tres materiales.

Para el acero T15 la agrupación jerárquica se realizó para catorce materiales, considerando como materiales distintos a los sinterizados en diferentes atmósferas. Los valores tenidos en cuenta esta vez fueron los valores de módulo de almacenamiento, tiempo necesario para alcanzar dicho valor de módulo, la resistencia y la densidad en verde y la densidad, variación dimensional, dureza y resistencia a flexión de las probetas sinterizadas a 1230°C en diferentes atmósferas. El resultado del primer análisis completo no fue concluyente por lo que se procedió a una segunda y posteriormente a una tercera criba, excluyendo cada vez un grupo. El resultado final definió tres materiales, al igual que para el caso del acero M2.

9.3. EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS.

9.3.1. Análisis estadístico de los resultados de la reología.

Una vez estudiadas las curvas de módulo de almacenamiento obtenidas para todos los materiales se ha procedido a tabular los valores máximos de G' alcanzados y el tiempo que se tarda en alcanzar dichos valores, que interesa que sea lo más bajo posible. Estos datos son los que pueden conducir, junto con los de las otras etapas del proceso, a elegir o descartar diferentes materiales. Las tablas IX.1 y IX.2 muestran estos valores.

Tabla IX.1. Valores de G' y tiempo para el acero M2.

Muestra	Módulo G' (kPa)	Tiempo (s)
50-3,5	$9,91 \cdot 10^4$	279
50-5	$2,55 \cdot 10^5$	308
55-1,5	$1,88 \cdot 10^4$	305
55-3,5	$2,61 \cdot 10^5$	311
55-5	$3,36 \cdot 10^5$	283
60-1,5	$9,50 \cdot 10^4$	247
60-3,5	$3,15 \cdot 10^5$	440

Tabla IX.2. Valores de G' y tiempo para el acero T15.

Muestra	Módulo G' (kPa)	Tiempo (s)
50-3,5	$2,14 \cdot 10^5$	376
50-5	$2,67 \cdot 10^5$	348
55-1,5	$1,21 \cdot 10^3$	269
55-3,5	$3,10 \cdot 10^5$	305
55-5	$3,70 \cdot 10^5$	263
60-1,5	$1,23 \cdot 10^5$	165
60-3,5	$3,23 \cdot 10^5$	150

La primera fase llevada a cabo fue el análisis jerárquico. El dendograma correspondiente se muestra en la figura 9.1, donde se aprecia como el programa va agrupando los distintos materiales en "clusters" (grupos). Los casos indicados (cada uno de los materiales) están ordenados consecutivamente siguiendo las tablas IX.1 y IX.2. Se decidió en esta fase optar por cinco "clusters" iniciales para el posterior análisis no jerárquico. La razón esgrimida fue que, dado el número de

materiales a analizar (14) parece razonable el poder agruparlos en tres "clusters" al final del proceso, ya que un número mayor implicaría materiales sin agrupar. Los cinco "clusters" iniciales son los que se muestran en la tabla IX.3. Se indican en ella el valor medio del módulo de almacenamiento y el tiempo. Así, por ejemplo, en el "cluster" 1 aparecen los materiales con menor G' (y valores intermedios de tiempo), y en el 3 los materiales con G' máximo y valores de tiempo mínimos. Esto se refleja en los valores estandarizados que aparecen en la tabla al lado de cada columna.

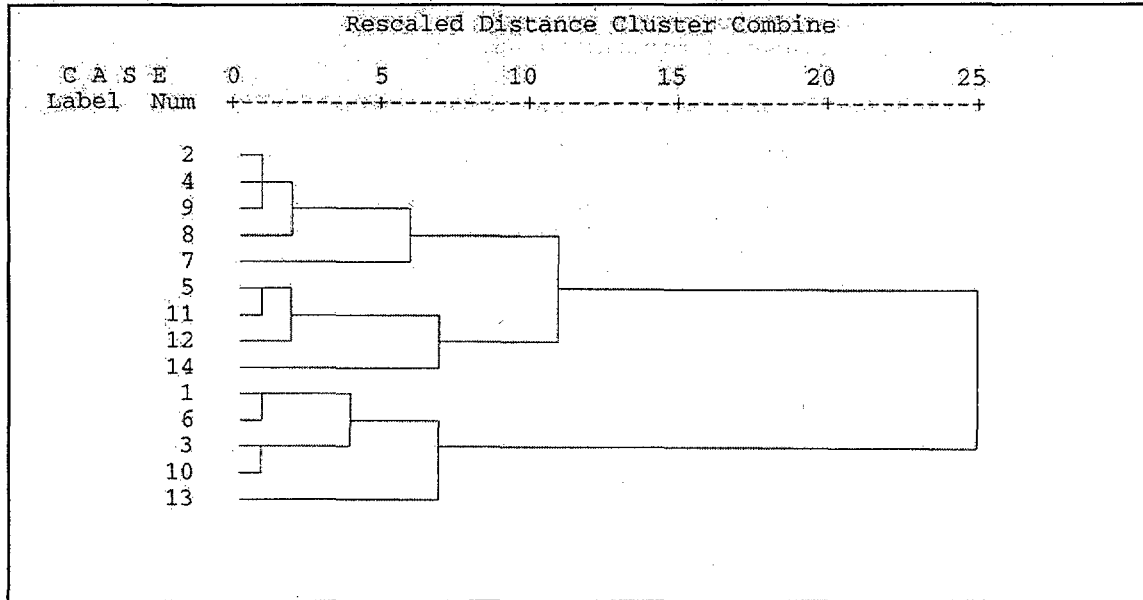


Figura 9.1. Dendrograma del análisis jerárquico.

Tabla IX.3. Valores medios de G' y t dentro del "cluster". 1 y 2 son los valores estandarizados de G' y t .

Cluster	Materiales incluidos	G' (kPa)	1	t (s)	2
1	M2 (50-3,5); M2 (55-1,5); M2 (60-1,5); T15 (55-1,5)	$53,5 \cdot 10^3$	-1,3	275,0	-0,2
2	M2 (50-5); M2 (55-3,5); M2 (60-3,5); T15 (50-3,5); T15 (50-5)	$262,4 \cdot 10^3$	0,4	356,6	0,9
3	M2 (55-5); T15 (55-3,5); T15 (55-5)	$338,7 \cdot 10^3$	1,0	283,7	-0,1
4	T15 (60-1,5)	$123,0 \cdot 10^3$	-0,7	165,0	-1,7
5	T15 (60-3,5)	$323,0 \cdot 10^3$	0,9	150,0	-1,9

Tal y como se ha indicado, el análisis jerárquico agrupa directamente los materiales en el "cluster" más próximo, sin tener en cuenta que posteriores agrupamientos podrían llevar a una mejor distribución de los mismos. Por ello se realiza a continuación el análisis no jerárquico, utilizando los "clusters" 1 a 5 del análisis jerárquico como centroides para la primera iteración. Los materiales serán agrupados finalmente en tres "clusters". La tabla IX.4 resume dicho agrupamiento.

Como se puede apreciar, no sólo ha reubicado los materiales que en el análisis jerárquico habían quedado sin agrupar (en los clusters 4 y 5), si no que ha habido otros dos materiales (M2 (55-3,5); y M2 (55-5)) que se han desplazado de un "cluster" a otro (lo que demuestra la importancia de combinar ambas técnicas).

Tabla IX.4 Agrupación no jerárquica de los materiales.

Cluster nº	Materiales incluidos	G' (kPa)	t (s)
1	M2 (50-3,5); M2 (55-1,5); M2 (60-1,5); T15 (55-1,5); T15 (60-1,5)	67,4 10 ³	253,0
2	M2 (60-3,5); T15 (50-3,5); T15 (50-5)	265,3 10 ³	388,0
3	M2 (50-5); M2 (55-3,5); M2 (55-5); T15 (55-3,5); T15 (55-5); T15 (60-3,5)	309,2 10 ³	270,0

El análisis de los "clusters" muestra en primer lugar que hay un grupo de materiales ("cluster" 1) que tienen el menor módulo de almacenamiento, aunque consolidan con rapidez, es decir, el proceso es ineficaz (la media de G' es de 67,4 MPa, frente a los 265,3 MPa del "cluster" siguiente). Estos materiales se corresponden con los materiales que contienen pequeñas cantidades de almidón, lo que corrobora la ineficacia de la consolidación que ya se había apuntado en el análisis reológico.

El "cluster" 2 presenta valores intermedios de G' y valores altos de t; así, aunque su consolidación es buena por tener altos niveles de almidón, los tiempos no son los idóneos.

El "cluster" 3 es el que agrupa los mejores resultados. Combina los mayores valores de G' con tiempos intermedios, que son los menores si se tiene en cuenta que el "cluster" 1, que presentaba los mínimos valores de tiempo, mostraba valores no aceptables de G'.

Por tanto, del análisis estadístico se puede deducir que los materiales más idóneos desde el punto de vista reológico son el M2 (50-5); M2 (55-3,5); M2 (55-5); T15 (55-3,5); T15 (55-5); T15 (60-3,5), los cuales presentan los valores más altos de módulo de almacenamiento y los tiempos de consolidación más cortos.

9.3.2. Análisis estadístico de los resultados globales.

9.3.2.1. Acero M2.

Salvo en el caso del tiempo (t) necesario para alcanzar el valor máximo del módulo de almacenamiento que interesa que sea lo más bajo posible, todos los otros valores tenidos en cuenta, el propio módulo de almacenamiento (G'), la resistencia (Rf_v) y la densidad en verde (d_v), y la densidad (d_s) y variación dimensional (Vd) interesa que tengan un valor lo más alto posible. La tabla IX.5 muestra los valores de dichas magnitudes, obtenidos para las muestras de acero M2.

Tabla IX.5. Valores de G' , t , Rf_v , d_v , d_s y Vd para el acero M2 sinterizado a 1260°C en vacío.

Muestra	G' (kPa)	t (s)	Rf_v (MPa)	d_v (g/cm ³)	d_s (g/cm ³)	Vd (%)
50-3,5	$9,91 \cdot 10^4$	279	2,44	4,52	8,00	14,5
50-5	$2,55 \cdot 10^5$	308	4,57	4,36	8,01	12
55-1,5	$1,88 \cdot 10^4$	305	1,32	4,80	7,65	16,2
55-3,5	$2,61 \cdot 10^5$	311	3,02	4,65	7,39	18,4
55-5	$3,36 \cdot 10^5$	283	1,52	4,66	7,02	18,1
60-1,5	$9,50 \cdot 10^4$	247	1,89	5,48	7,89	14,9
60-3,5	$3,15 \cdot 10^5$	440	1,30	4,92	7,72	13,7

El análisis jerárquico se llevó a cabo con los datos de la tabla IX.5. El dendograma correspondiente se muestra en la figura 9.2, donde se aprecia como el programa agrupa los materiales en grupos. Los casos indicados están ordenados en la tabla IX.6 y aparecen agrupados en tres "clusters". Sin embargo, y teniendo en cuenta que el análisis jerárquico agrupa directamente los materiales en el "cluster" más próximo, sin tener en cuenta que otro tipo de agrupamiento podría proporcionar a una mejor distribución, se llevó a cabo un segundo análisis, esta vez no jerárquico, empleando los valores obtenidos en los "clusters" 1 a 3 como centroides. El resultado se muestra en la tabla IX.7 donde los materiales también se agrupan en tres "clusters" finales.

Tabla IX.6. Centroides normalizados del análisis jerárquico.

"Cluster"	G'	t	Rf_v	d_v	d_s	Vd
1	-1,0	-0,5	0,5	-0,6	0,5	-0,1
2	0,7	-0,2	-0,6	0,9	-0,5	0,3
3	0,9	2,1	0,4	-0,9	0,1	-0,7

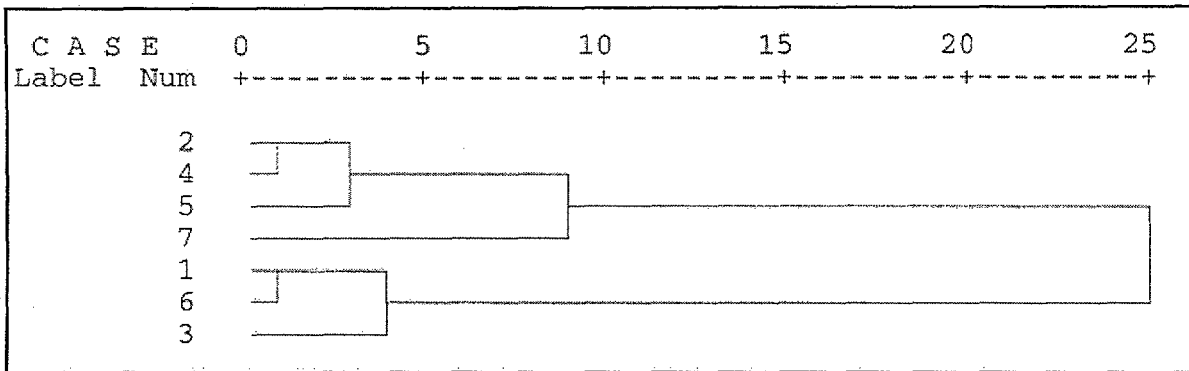


Figura 9.2. Dendrograma del análisis jerárquico para el acero M2.

Tabla IX.7. Agrupación no jerárquica de los materiales de acero M2.

"Cluster"	Materiales incluidos	G' (MPa)	t (s)	Rf _v (MPa)	d _v (g/cm ³)	d _s (g/cm ³)	Vd (%)
1	50-3,5; 55-1,5; 60-1,5	71	277	2,1	4,93	7,85	15,2
2	50-5; 55-3,5; 55-5	284	300	4,8	4,56	7,47	16,2
3	60-3,5	315	440	1,3	4,92	7,72	13,7

Las propiedades encontradas para el material agrupado en el "cluster" 3, el 60-3,5 son muy similares a las del grupo anterior, por ello se realizó un segundo análisis estadístico pero esta vez incluyendo sólo dos grupos con el objeto de comprobar que, efectivamente el programa catalogaba al material 60-3,5 dentro del grupo de los mejores, con altos módulos de almacenamiento, valores altos de resistencia a flexión y densidad en verde y valores buenos de densidad y variación dimensional.

Así, como el objetivo planteado fue el de reducir los siete materiales a tres se optó por el 50-5 y el 55-5 ya que presentaron los valores de propiedades más altos en su conjunto, pese a tener el 55-5 la densidad algo más baja que la media de su grupo.

Para elegir entre los materiales 55-3,5 y 60-3,5 se tuvo en cuenta la única diferencia entre ambos, el porcentaje en polvo, ya que contienen la misma cantidad de almidón y sus diferencias en propiedades son mínimas. Como el intentar trabajar con la máxima cantidad de polvo ha sido una constante a lo largo de toda la investigación se optó por el material 60-3,5.

Una vez elegidos los materiales idóneos se procedió a la optimización de las propiedades.

9.3.2.2. Acero T15.

El procedimiento empleado para la elección de los materiales de acero T15 con mejores características fue análogo al utilizado para el acero M2. Se realizó en primer lugar un análisis jerárquico esta vez con catorce materiales, por entender las distintas atmósferas como distintos materiales. La tabla IX.8 muestra los valores de las propiedades tenidas en cuenta, tiempo (t) necesario para alcanzar el valor máximo del módulo de almacenamiento, el propio módulo de almacenamiento (G'), la resistencia (Rf_v) y la densidad en verde (d_v), y la densidad (d_s), variación dimensional (Vd), dureza (dz) y resistencia a flexión de las probetas sinterizadas (Rf_s).

Tabla IX.8. Valores de G' , t , Rf_v , d_v , d_s , Vd , dz y Rf_s para el acero T15 sinterizado a 1230°C en atmósfera de nitrógeno-hidrógeno, grupo 1-7, y de nitrógeno, grupo 8-14.

Muestra	G' (kPa)	t (s)	Rf_v (MPa)	d_v (g/cm ³)	d_s (g/cm ³)	Vd (%)	dz (HV30)	Rf_s (MPa)
1	$2,14 \cdot 10^5$	376	4,21	4,62	6,59	15,2	146	570
2	$2,67 \cdot 10^5$	348	4,12	4,41	6,70	15,2	319	503
3	$1,21 \cdot 10^3$	269	1,50	5,04	6,66	7,7	284	641
4	$3,10 \cdot 10^5$	305	4,33	4,80	7,83	14,2	507	1034
5	$3,70 \cdot 10^5$	263	5,99	4,78	7,61	14,1	488	1080
6	$1,23 \cdot 10^5$	165	2,49	5,29	8,14	13,2	604	1171
7	$3,23 \cdot 10^5$	150	3,80	5,18	8,08	12,8	573	972
8	$2,14 \cdot 10^5$	376	4,21	4,62	8,02	17,2	493	958
9	$2,67 \cdot 10^5$	348	4,12	4,41	8,10	17,3	530	940
10	$1,21 \cdot 10^3$	269	1,50	5,04	7,85	13,5	493	852
11	$3,10 \cdot 10^5$	305	4,33	4,80	8,03	14,9	489	913
12	$3,70 \cdot 10^5$	263	5,99	4,78	7,94	14,2	544	1037
13	$1,23 \cdot 10^5$	165	2,49	5,29	8,15	13,1	514	1137
14	$3,23 \cdot 10^5$	150	3,80	5,18	8,08	12,6	482	1126

El análisis jerárquico se llevó a cabo con los datos de la tabla IX.8. El dendograma correspondiente se muestra en la figura 9.3. Los casos indicados están ordenados en la tabla IX.9 y aparecen agrupados en tres "clusters" de igual forma que para el acero M2. Sin embargo, dicha agrupación no fue determinante dado el alto número de valores próximos obtenidos. Se empleó por tanto como primera aproximación, descartando los materiales que peores propiedades presentaron, el 1, 2 y 3 correspondientes a las muestras 50-3,5, 50-5 y 55-1,5 sinterizadas en atmósfera de N_2-5H_2 .

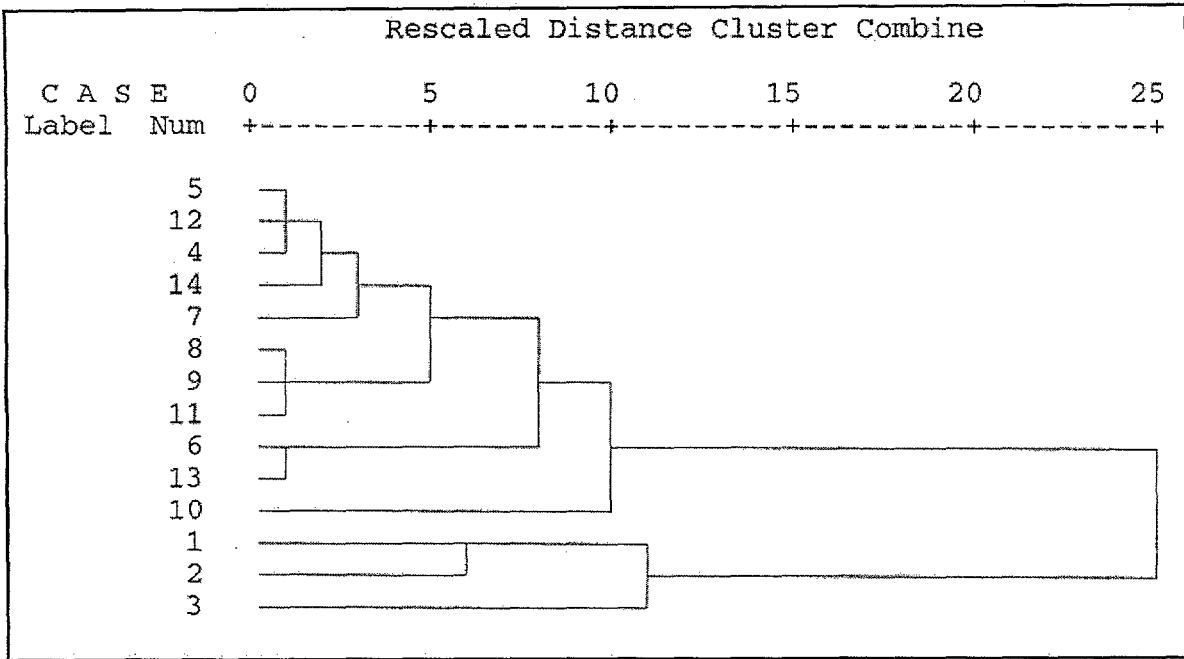


Figura 9.3. Dendrograma obtenido para el primer análisis jerárquico del acero T15.

Tabla IX.9. Centroides del primer análisis jerárquico.

"Cluster"	G'	t	Rf _v	d _v	d _s	Vd	Rf _s	Dz
1	0,1	1,1	0,2	-1,2	-1,8	0,5	-1,8	-1,8
2	-1,8	0	-1,8	0,6	-1,8	-2,7	-1,3	-1,3
3	0,2	-0,2	0,1	0,2	0,5	0,1	0,5	0,5

En la segunda criba, se realizó un nuevo análisis jerárquico, con objeto de continuar eligiendo materiales. Esta vez fueron agrupados de nuevo en tres "clusters" de los cuales se pudieron apartar tres materiales. La tabla IX.10 muestra los casos ordenados. Las muestras 60-1,5 sinterizadas tanto en atmósfera de nitrógeno puro como en nitrógeno-hidrógeno se eligieron como valores seguros, debido a sus excelentes características. La muestra 55-1,5 sinterizado en atmósfera de nitrógeno puro fue en cambio rechazada, debido a sus propiedades inferiores. El dendrograma de la figura 9.4 muestra la agrupación que realizó el programa.

Tabla IX.10. Centroides del segundo análisis jerárquico.

"Cluster"	G'	t	Rf _v	d _v	d _s	Vd	Rf _s	Dz
1	0,5	0,2	0,5	-0,4	-0,1	0,2	-0,1	-0,2
2	-1,1	-1,1	-1,0	1,3	1,0	-0,7	1,3	1,0
3	-2,1	0,2	-2,0	0,4	-0,8	-0,5	-1,6	-0,7

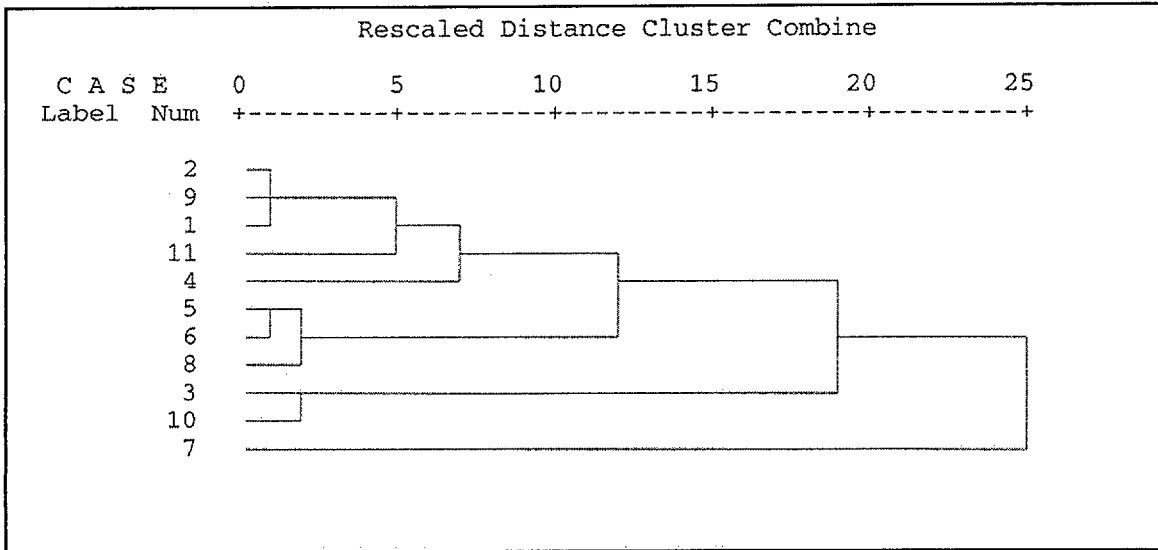


Figura 9.2. Dendrograma perteneciente al segundo análisis jerárquico realizado para el acero T15.

El tercer grupo del segundo análisis jerárquico fue sometido a una última criba con objeto de seleccionar tres materiales finales, uno de ellos se elegirá entre las dos muestras 60-1,5 sinterizadas en ambas atmósferas, ya que sus propiedades son muy similares y los otros dos serán elegidos conforme a los resultados del tercer análisis. El dendrograma de la figura 9.5 muestra el agrupamiento que el programa realizó con las muestras, y la tabla IX.11 los "clusters".

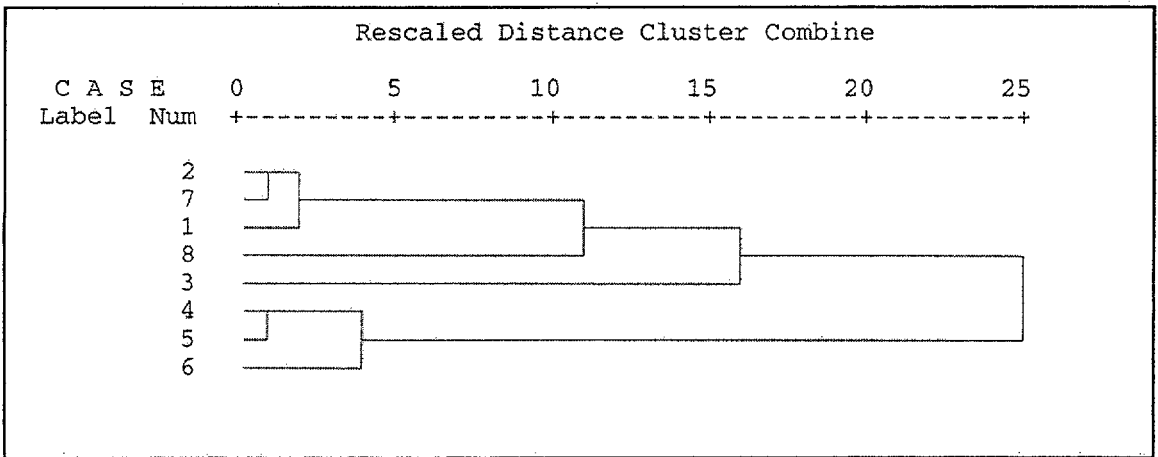


Figura 9.5. Dendrograma perteneciente al tercer análisis jerárquico realizado para el acero T15.

Tabla IX.11. Centroides del tercer análisis jerárquico.

"Cluster"	G'	t	Rf _v	d _v	d _s	Vd	Rf _s	Dz
1	0,6	-0,3	0,3	0,3	-0,6	-0,5	0,8	-0,2
2	0,2	-1,4	-0,7	1,4	0,7	-1,1	-0,5	1,8
3	-0,9	0,9	-0,2	-0,8	0,5	1,0	-1,0	-0,3

Con objeto de elegir dos de los ocho materiales restantes, se llevó a cabo un análisis no jerárquico de las muestras cuyos resultados se muestran en la tabla IX.12.

Tabla IX.12. Agrupación no jerárquica de los materiales de acero T15.

Nº	Materiales incluidos	G' (MPa)	t (s)	Rf _v (MPa)	d _v (g/cm ³)	d _s (g/cm ³)	Rf _s (MPa)	dz (HV30)	Vd (%)
1	55-3,5NH; 55-5NH; 55-5N; 60-3,5N	343	245	4,6	4,9	7,9	1069	505	13,8
2	60-3,5NH	323	150	3,8	5,2	8,1	972	573	12,8
3	50-3,5N; 50-5N; 55-3,5N	264	343	4,2	4,6	8,0	937	504	16,5

De las propiedades indicadas en la tabla IX.12, el módulo de almacenamiento, la densidad, dureza y resistencia a flexión han sido consideradas las principales, por lo que primero se han tenido en cuenta sus valores. Así, el grupo 3 presenta los valores más bajos para la mayoría de dichas propiedades, por lo que quedó descartado. Los grupos 1 y 2 presentaron buenas combinaciones de módulo G', resistencia a flexión, densidad y dureza. La selección de los materiales se llevó a cabo en base a los valores individuales que presentaron; se trata de elegir dos materiales de los cinco posibles. Así, y en función de su alta resistencia a flexión, densidad y dureza fueron elegidos los materiales 55-5 y 60-3,5 sinterizados en atmósfera de nitrógeno puro, y el material 60-1,5 sinterizado en atmósfera de N₂-5H₂ elegido de la segunda agrupación.

Los seis materiales seleccionados, tres pertenecientes a cada acero, ver tabla IX.13, fueron considerados los más prometedores gracias al conjunto de propiedades finales que presentan.

Tabla IX.13. Selección final de los materiales.

Tipo de acero	Material
M2	50-5; 55-5; 60-3,5
T15	55-5;60-1,5;60-3,5

En el anexo se detalla el tratamiento térmico al que fueron sometidas las probetas seleccionadas con objeto de evaluar su respuesta a un proceso industrial convencional.

9.4. CONCLUSIONES PARCIALES.

- Las mezclas 50-5, 55-3,5 y 55-5 para el acero M2 y 55-3,5, 55-5 y 60-3,5 para el acero T15 presentan la mejor relación tiempos de consolidación bajos y módulos de almacenamiento altos en cuanto a la selección reológica.
- Las mezclas 50-5, 55-5 y 60-3,5 para el acero M2 y para el acero T15, la 55-5 y 60-3,5, sinterizadas en N_2-5H_2 y la 60-1,5 sinterizada en N_2 puro, han sido seleccionadas como las idóneas por presentar la mejor combinación de propiedades.
- Si se comparan las mezclas seleccionadas por el estudio reológico y por el global, se observa que con excepción de dos de los materiales, los otros cuatro coinciden. De ahí la importancia que en todo momento se le ha concedido a la caracterización y comportamiento reológico de las muestras.

9.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

¹ D. Peña. Análisis de datos multivalentes. Mc Graw-Hill/ Interamericana de España S.A. 2002

² E. Gordo, F. Velasco, M.A. Martínez, J.M. Torralba. Revista de Metalurgia de Madrid. Vol. 38, pp. 83-93. (2002).

³ C. P. Sturrock, W. F. Bogaerts. The Nace International Annual Conference and Exposition. Vol. 383, pp. 1-10. (1996).

CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS





10.1. CONCLUSIONES GENERALES 247

10.2. LÍNEAS DE FUTURO 249

10.1. CONCLUSIONES GENERALES.

La consolidación con almidón resulta ser un método eficaz y novedoso para el conformado de piezas de acero rápido pulvimetalúrgico.

Se ha diseñado de forma satisfactoria, **un ciclo de procesado** de estos aceros empleando como ligante orgánico un polímero de bajo coste, versátil y respetuoso con el medio ambiente. **El sistema ligante desarrollado, de base acuosa, permite el conformado de muestras, no sólo con formas simples y con bajo peso sino también de formas muy complejas con alto contenido en polvo.**

El éxito del procesado se ha debido a la optimización de una serie de etapas, comenzando por el mezclado y finalizando en la sinterización y los tratamientos térmicos de las piezas. Así, a continuación, se resumen las principales conclusiones parciales que se han obtenido en esta tesis doctoral.

1. Con respecto al estudio reológico:

Es muy importante conocer las características reológicas del sistema. Para ello se debe evaluar la cantidad óptima de cada elemento orgánico necesario así como la viscosidad y el módulo de almacenamiento de cada mezcla empleada.

2. Con respecto al conformado de las muestras:

Ambos aceros, T15 y M2 muestran una densidad en verde muy similar. Con respecto a la resistencia a flexión en verde, el acero T15 presenta en general valores más altos.

3. Con respecto al análisis térmico:

El análisis térmico es una herramienta eficaz a la hora de explicar el comportamiento de los aceros rápidos M2 y T15 consolidados con almidón. No es posible, en ninguno de los casos, la eliminación de todo el polímero y ambos aceros ganan peso durante el ensayo, independientemente de la composición de sus mezclas aunque ésta se ve retardada por la presencia de los compuestos orgánicos.

4. Con respecto a la eliminación de los polímero en horno de atmósfera:

En general, ninguno de los factores estudiados, atmósfera, temperatura, tiempo o velocidad de calentamiento supuso diferencias significativas en la cantidad de polímero eliminada, ya que ésta no es total.

5. Con respecto a la sinterización:

Las condiciones óptimas elegidas para el acero T15 son 1230°C durante 30 minutos, en atmósfera de N_2 o N_2-5H_2 empleando un ciclo en continuo de 30 minutos a 450°C. Para el acero M2 las condiciones son 1255°C durante 30 minutos en vacío con un ciclo previo de eliminación de compuestos orgánicos a 450°C durante 30 minutos en atmósfera de N_2 o N_2-5H_2 .

6. Con respecto a las mezclas óptimas:

las mezclas que presentaron las mejores condiciones son: para el acero M2: la 50-5, 55-5 y 60-3,5 y para el T15: la 55-5 y la 60-3,5 sinterizadas en N_2 puro y la 60-1,5 sinterizada en atmósfera de N_2-5H_2 .

En general se puede concluir que el acero M2 ha sido en todo momento más difícil de procesar, mostrando siempre peores resultados. El acero T15 presenta mejores características en cuanto a distribución microestructural y propiedades de resistencia a flexión y valores de dureza altos, similares a los obtenidos por pulvimetalurgia convencional.

10.2. LÍNEAS DE FUTURO.

Los interrogantes que podrían plantearse para continuar con el estudio del proceso son:

- ♦ Evaluar la influencia de distintos compuestos orgánicos en la rigidez en verde de las muestras. Es necesario mejorar los valores de resistencia en verde de cara al manipulado de las muestras.
- ♦ Controlar de forma fidedigna la eliminación de los compuestos orgánicos y analizar los mecanismos de reacción que ocurren durante su salida de las piezas.
- ♦ Optimizar el ciclo de sinterización, especialmente para el acero M2. Obtener la temperatura óptima que reduzca al mínimo los poros dejados por el almidón.
- ♦ Realizar un estudio de los tratamientos térmicos que se pueden aplicar y optimizarlos para las mezclas elegidas.
- ♦ Estudiar la fabricación de piezas más grandes con geometrías complejas y proponer un proceso industrial.

ANEXO

Tratamiento Térmico de las Mezclas Elegidas

A.1. INTRODUCCIÓN.	255
A.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	258
A.3. EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS.....	259
A.3.1. Acero M2: comparación de sus propiedades, tratado y sin tratar térmicamente.....	259
A.3.2. Acero T15: comparación de sus propiedades, tratado y sin tratar térmicamente.....	262
A.4. CONCLUSIONES.	265
A.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	266

A.1. INTRODUCCIÓN.

El tratamiento térmico de los aceros rápidos es complejo por el amplio rango de temperaturas que se pueden emplear y por la necesidad de varios revenidos. Para obtener la mejor relación de dureza a temperatura ambiente y a elevada temperatura es necesario templear muy cerca de la línea de solidus. Los aceros rápidos se austenizan en general a una temperatura justo por debajo de 900°C. Si se calienta por encima de 900°C, los carburos $M_{23}C_6$ comienzan a disolverse y continúan haciéndolo hasta la temperatura de 1100°C. La disolución de carburos M_6C comienza alrededor de 1150°C y continua hasta alcanzar la línea de solidus. Los carburos MC prácticamente no se disuelven¹.

Por ello uno de los factores que aseguran el éxito durante el procesamiento de los aceros rápidos es el control del contenido en carbono en la matriz durante la sinterización. Para poder endurecer el acero rápido es necesario disolver la suficiente cantidad de carburos durante la austenización ya que estos enriquecen la matriz en elementos de aleación y en carbono. La pulvimetalurgia es un método barato y fácil de investigar estas interrelaciones y de desarrollar nuevas aleaciones porque sólo con la mezcla de diferentes cantidades de grafito en el polvo de partida, y una sinterización, se obtienen distintas cantidades de carburos y de carbono libre en la matriz.

Tras el temple desde la temperatura de austenización, los aceros rápidos más típicos contienen carburos MC y M_6C salvo en el caso de los aceros al molibdeno como el M2 que contienen además M_2C , un carburo dañino para las propiedades finales del acero².

Estos carburos M_2C precipitan durante el enfriamiento pero un nuevo calentamiento hasta 1150 ó 1200°C los descompone con facilidad en MC y M_6C . Posteriores recalentamientos conllevan una esferoidización de los carburos M_6C y un crecimiento general de ambos carburos, MC y M_6C . La difusión del wolframio en la austenita es el mecanismo que controla la esferoidización de los carburos M_6C mientras que la difusión del vanadio y del wolframio en la austenita controla la velocidad de coalescencia de los carburos MC y M_6C respectivamente³. En algunos casos, las adiciones de silicio pueden acelerar la transformación de los M_2C en M_6C ⁴.

La formación de la martensita tras el temple comienza a 200°C y, a temperatura ambiente, alrededor del 80% de la transformación se ha llevado a cabo. Según aumenta el contenido en carbono del acero, crece la cantidad de austenita retenida durante el temple. Así, se puede alcanzar el 70% para un acero con un contenido en carbono del 1,35%¹.

Tras el temple, el revenido se debe realizar lo más rápido posible, ya que sino, la austenita retenida se puede estabilizar y su descomposición durante el revenido verse impedida.

Después de la operación de temple, la estructura del acero rápido contiene entre el 15% de carburos y una matriz de martensita primaria con alrededor del 20% de austenita retenida. El revenido se lleva a cabo para reblandecer la martensita, proporcionar algo de dureza secundaria gracias al endurecimiento por precipitación y transformar la austenita retenida en martensita cuando se enfría a temperatura ambiente¹.

A continuación se muestran las gráficas de evolución de la dureza con la temperatura de revenido y los diagramas CCT para los acero M2 y T15, figuras A.1 y A.2 respectivamente⁵. La reducción en la dureza después del pico se atribuye a una pérdida de coherencia de los precipitados.

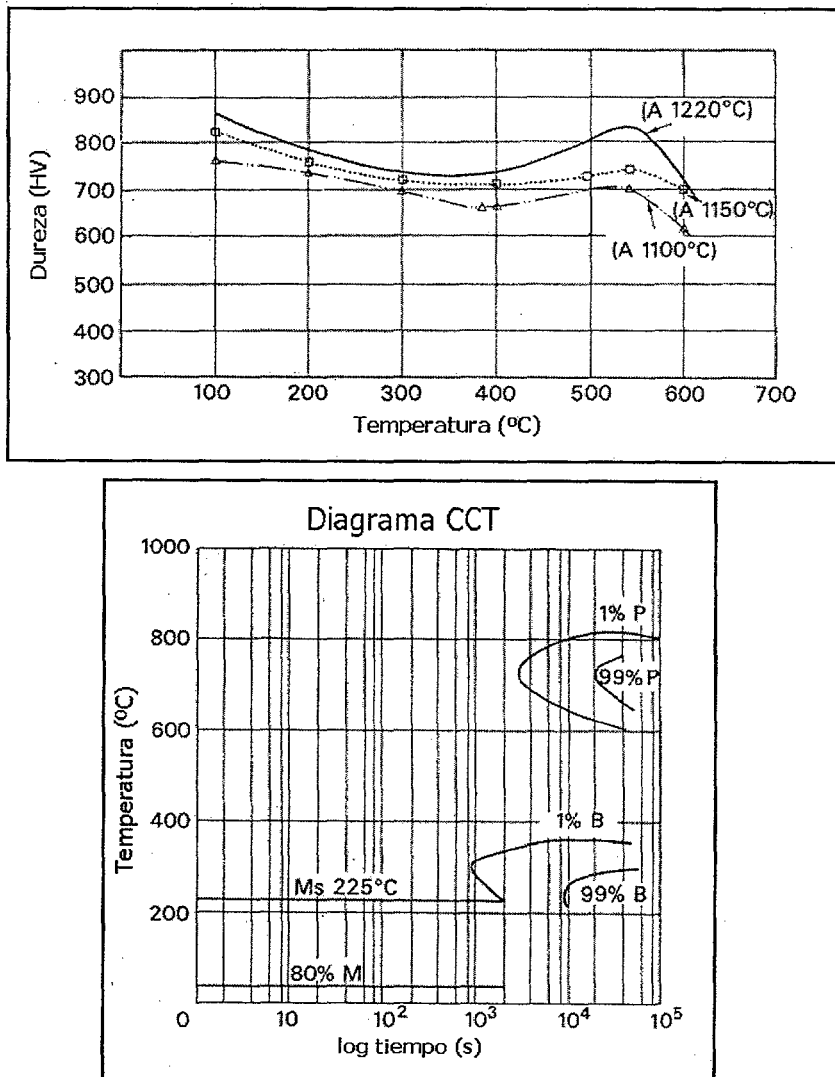


Figura A.1. Variación de la dureza con la temperatura de revenido tras el temple y diagrama CCT para el tratamiento del acero M2 convencional.

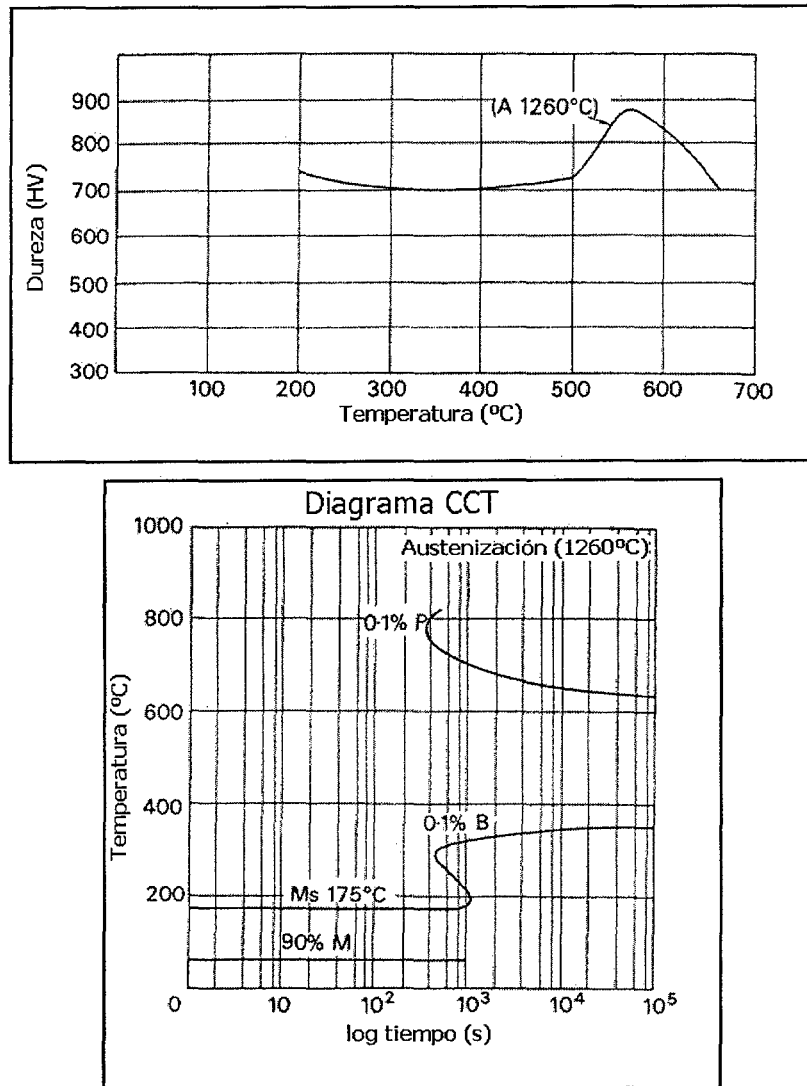


Figura A.2. Variación de la dureza con la temperatura de revenido tras el temple y diagrama CCT para el tratamiento del acero T15 convencional.

Debido a que el acero, tras un primer revenido, contiene todavía por encima del 20% de martensita secundaria sin revenir, es necesario un segundo revenido, para liberar tensiones y para revenir dicha martensita secundaria. Por lo general se repiten las condiciones del primer revenido y los productos que se obtienen son martensita primaria y secundaria revenida y carburos. Si continua habiendo austenita retenida tras el primer revenido, el segundo dejará martensita terciaria sin revenir y por tanto será necesario un tercer revenido. El tratamiento térmico que se aplica depende de cada acero¹.

A.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Una vez desarrollado el proceso de consolidación con almidón para aceros rápidos pulvimetalúrgicos se consideró la posibilidad de tratarlos térmicamente mediante un proceso convencional desarrollado dentro de la industria. El tratamiento suministrado no fue el más adecuado para estos materiales pero el objetivo del anexo es el de demostrar que, optimizando las características del proceso, se pueden obtener materiales altamente competitivos.

El tratamiento térmico fue llevado a cabo en la empresa TraterIber (Pinto, Madrid). Los dos aceros recibieron el mismo tratamiento, consistente en: una austenización a 1220°C durante quince minutos, un temple posterior en aceite a 550°C y, finalmente, cuatro revenidos a 570°C. Según la bibliografía (ver apartado 2.2.5) la austenización de los aceros de la serie M se lleva a cabo entre 1170 y 1240°C mientras que la de los de la serie T se sitúa entre 1250 y 1290°C.

El acero M2 se sinterizó en vacío a 1255°C durante 30 minutos, según quedó definido en el capítulo 8, con un ciclo de eliminación de compuestos orgánicos a 450°C durante 30 minutos en nitrógeno. Posteriormente se analizaron los resultados obtenidos para las probetas con y sin tratamiento térmico, comparándose dureza, resistencia a flexión, densidad y contenido en carbono final. Las normas empleadas así como el método de ensayo vienen explicados en el apartado 8.2.3.

En el caso del acero T15, el material 60-1,5 se sinterizó en atmósfera de N_2-5H_2 en continuo, hasta 1230°C y 450°C/30 minutos como ciclo de eliminación. Los otros dos materiales elegidos, 55-5 y 60-3,5 se sinterizaron empleando el mismo ciclo en atmósfera de N_2 puro, en continuo. Al igual que en el caso del acero M2 se compararon los resultados entre las probetas sometidas o no al tratamiento térmico.

En la medida de la dureza para los dos aceros la carga aplicada sobre las muestras sin templar fue de 30 kg mientras que sobre las templadas fue de 100 kg.

A.3. EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS.

A.3.1. Acero M2: comparación de sus propiedades, tratado y sin tratar térmicamente.

Como ya se mencionó en el capítulo 8 de sinterización, el acero M2 fue sinterizado a 1255°C durante 30 minutos en vacío con un ciclo anterior de eliminación en nitrógeno a 450°C durante 30 minutos. Dicho ciclo fue empleado solamente para las mezclas consideradas como idóneas, es decir, 50-5, 55-5 y 60-3,5. Se evaluaron las propiedades de las muestras dureza y resistencia a flexión, comparándose los datos de dureza y resistencia a flexión antes y después de ser tratado térmicamente.

La figura A.3. muestra los valores de resistencia a flexión para las mezclas tras la sinterización y tras el tratamiento térmico.

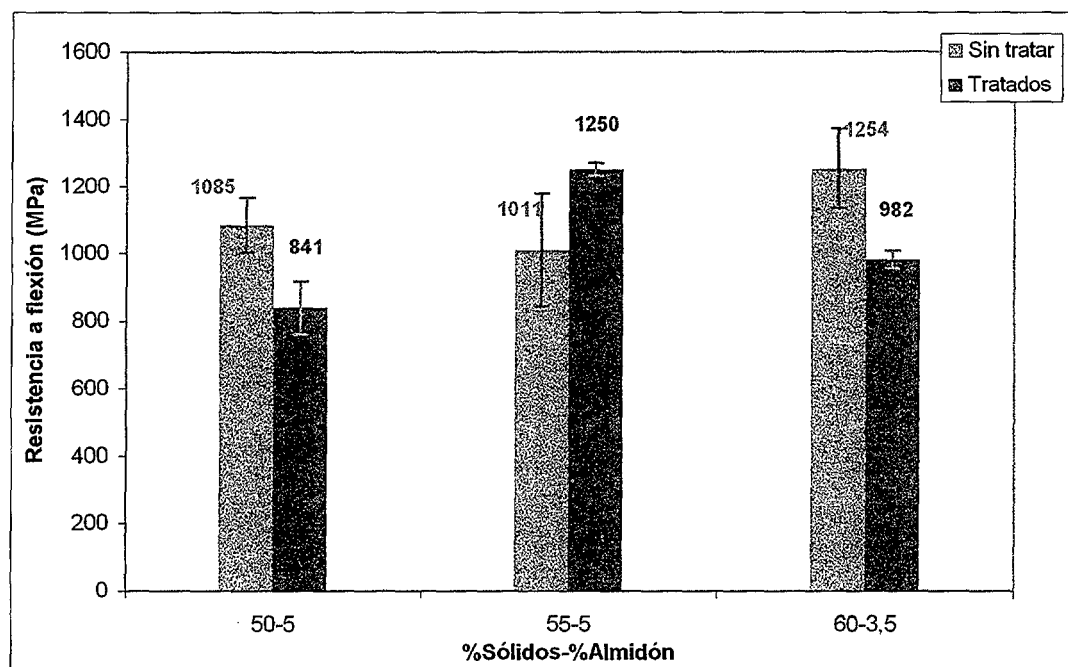


Figura A.3. Resistencia a flexión del acero M2 tratado térmicamente y sin tratar.

Los pobres valores que se dan para la mezcla 50-5 pueden deberse a la porosidad encontrada en la microestructura de la muestra. Dicha porosidad no es tan acusada en la mezcla 55-5 tal y como se puede observar en la figura A.4. La figura A.5 muestra la distribución y el tamaño de carburos.

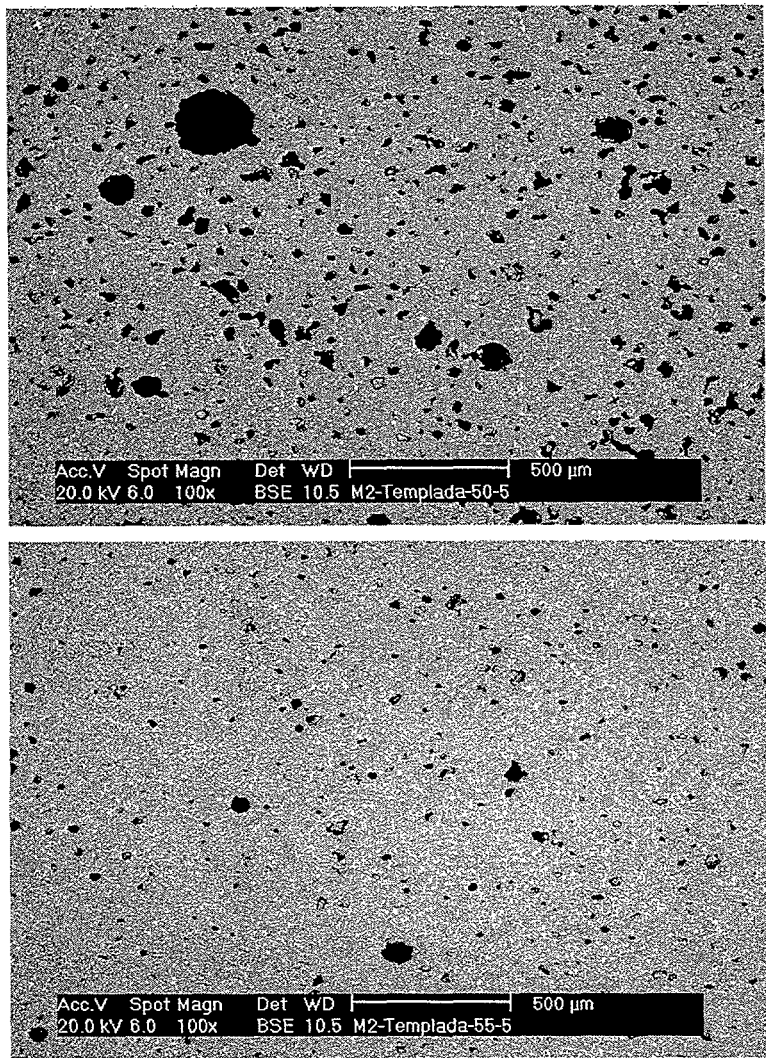


Figura A.4. Microestructura del acero M2, templado y revenido. Arriba, mezcla 50-5 y abajo, 55-5.

En la figura A.5 se puede apreciar la distribución de carburos, de tamaño considerable algunos. La homogeneidad de dicha distribución es algo mejor en la probeta 55-5 aunque en ambas se aprecian carburos de gran tamaño. Esto se debe fundamentalmente al crecimiento de grano experimentado por las piezas al ser sometidas al tratamiento térmico.

La mejora en las durezas en cambio, fue más apreciable tal y como se muestra en la tabla A.1.

Tabla A.1. Dureza de las muestras de acero M2 tratadas y sin tratar.

Mezclas	HV30	HV100
50-5	515,6±30	603,3±27
55-5	318,6±34	888,6±36
60-3,5	457±35	727±124

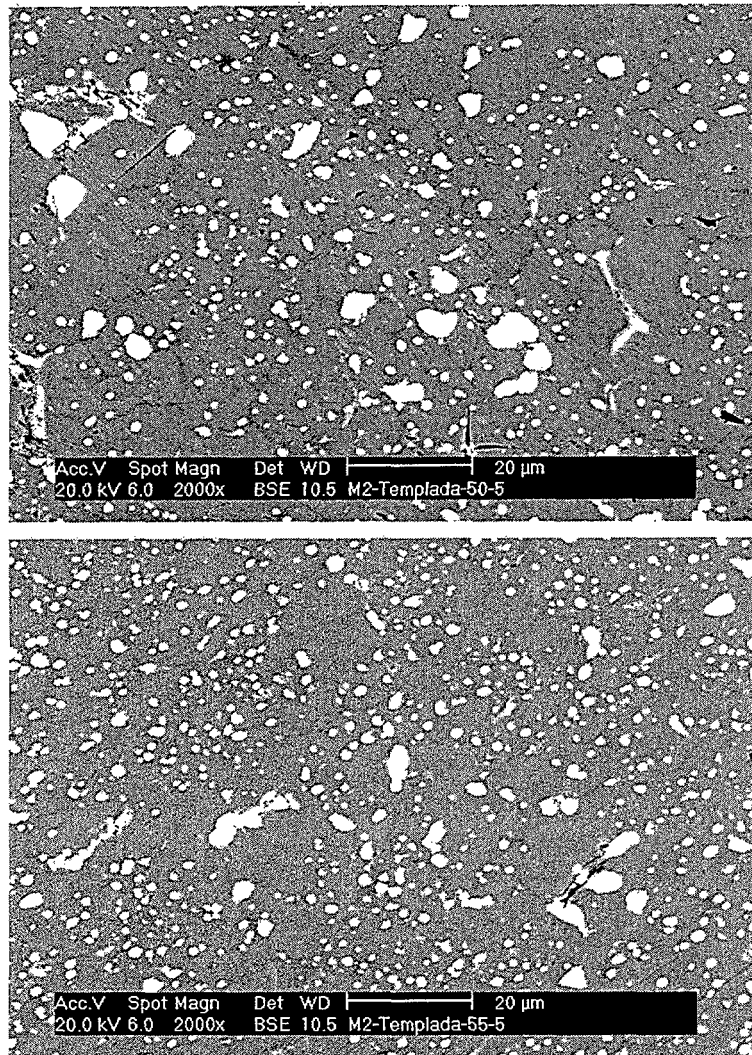


Figura A.5. Microestructura del acero M2 templado y revenido. Izq. muestra 50-5 y dcha. 55-5.

Se observa que la desviación estándar de la probeta 60-3,5 templada presenta un valor más alto que en los otros casos. Esto fundamentalmente puede deberse a la porosidad, que junto con la presencia de carburos hace difícil el obtener valores con poca dispersión. Este factor también ha sido tenido en cuenta en la evaluación de la resistencia a flexión.

En general, la mejora en las propiedades mecánicas del acero templado sólo ha sido evidente para la mezcla 55-5, dado que, tanto su valor de resistencia a flexión, 1250 MPa como de dureza, 888HV fueron muy buenos pese a la porosidad observada.

A.3.2. Acero T15: comparación de sus propiedades, tratado y sin tratar térmicamente.

Las muestras que se trataron térmicamente del acero T15 fueron la 55-5 y la 60-3,5 sinterizadas a 1230°C en nitrógeno durante 30 minutos con ciclo de eliminación en continuo a 450°C. La muestra 60-1,5 fue sinterizada en las mismas condiciones en atmósfera de nitrógeno-hidrógeno.

Los resultados de resistencia a flexión se muestran en la figura A.5.

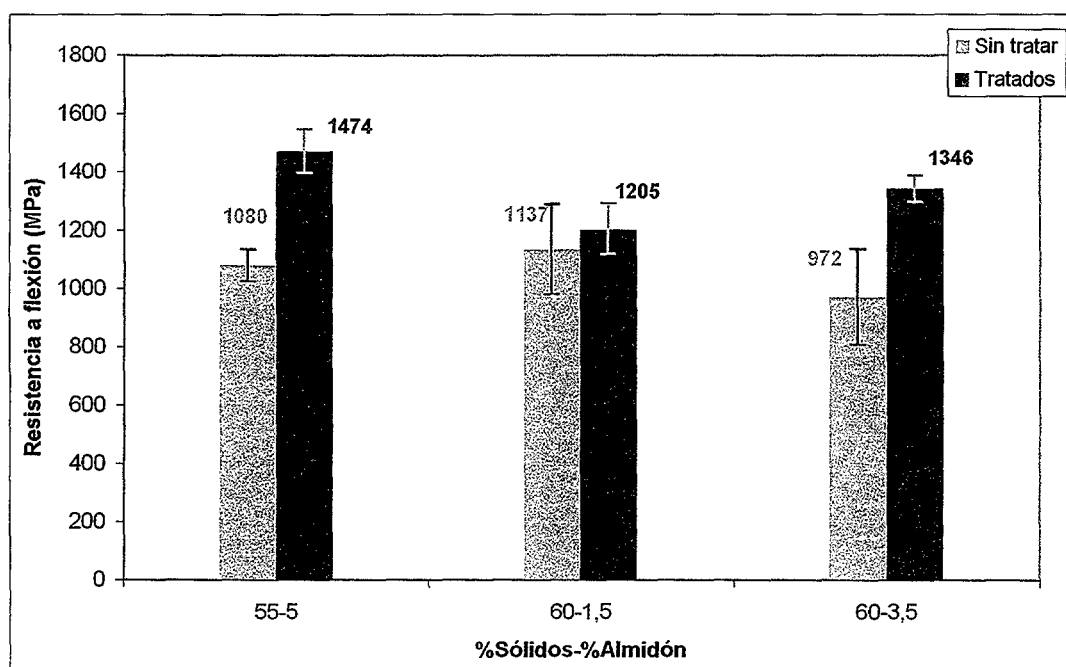


Figura A.6. Resistencia a flexión del acero T15 con y sin tratamiento térmico.

Al contrario de lo que sucedía para el acero M2, el T15 presenta una mejora en los valores de resistencia a flexión tras el tratamiento térmico en todas la mezclas, alcanzando valores cercanos a 1500 MPa. También es interesante resaltar que se ha reducido en gran medida la dispersión de datos si se compara la desviación estándar obtenida para las probetas con y sin tratamiento térmico.

En las microestructuras se observa que la porosidad es muy reducida, ver figura A.6 y que los carburos y carbonitruros se encuentran en general bien distribuidos, ver figura A.7. La figura A.8 muestra la mezcla 55-5 con y sin tratamiento térmico. En este caso, el tamaño y distribución de los carburos difiere. Estos han crecido para las muestras tratadas térmicamente.

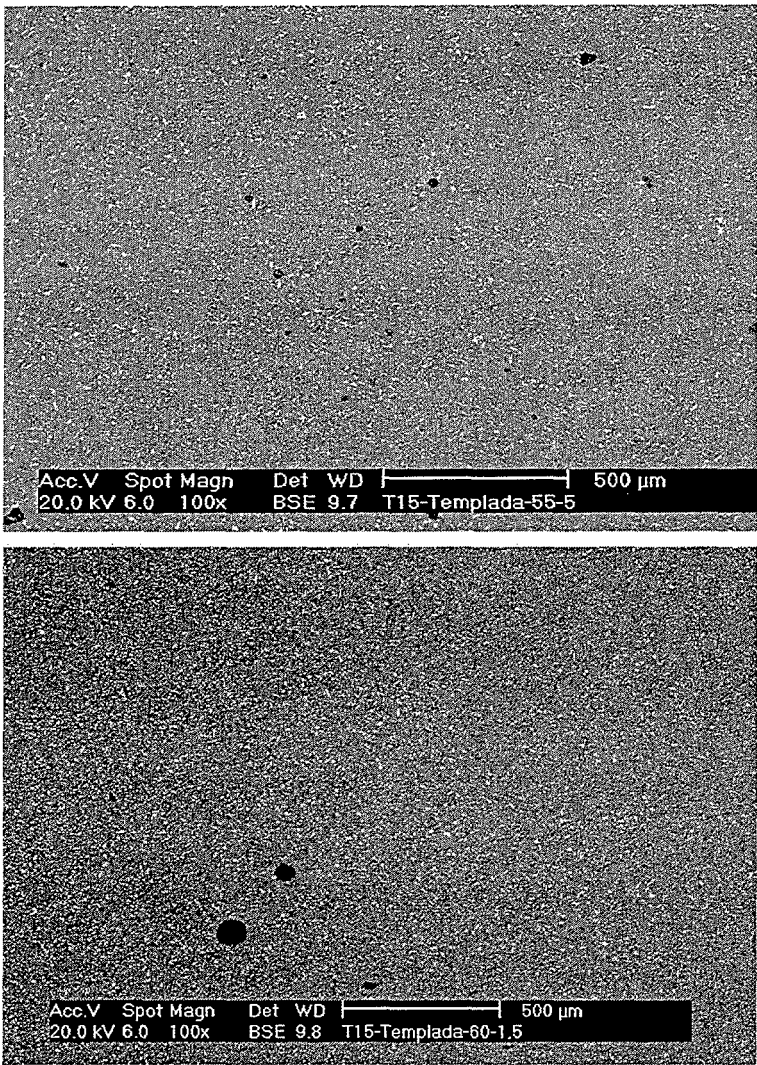


Figura A.7. Probetas de acero T15 tratadas térmicamente. Arriba muestra 55-5 y abajo 60-1,5.

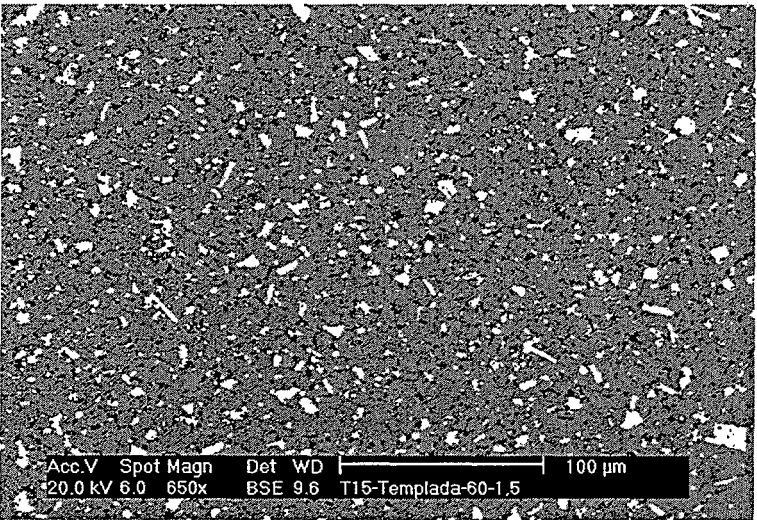


Figura A.8. Probeta de acero T15, 60-1,5 tratada térmicamente. Distribución de carburos.

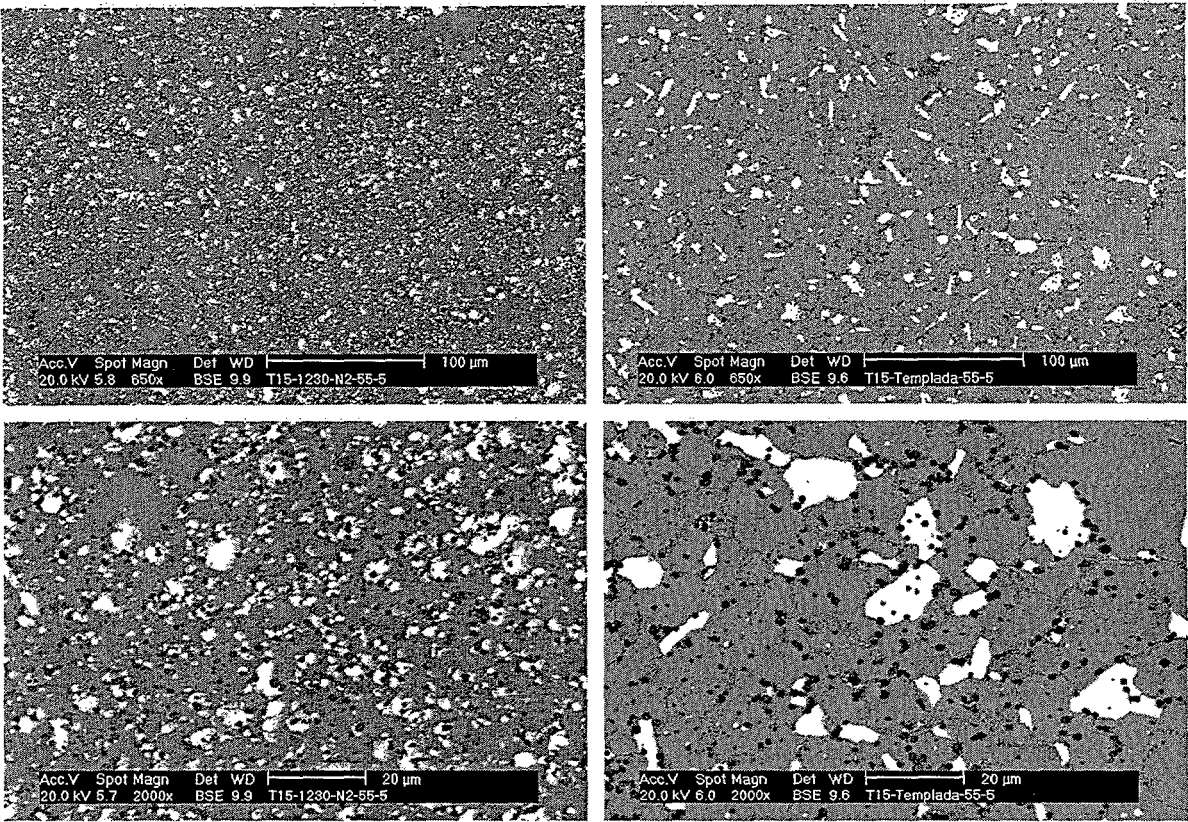


Figura A.9. Probetas de acero T15, 55-5. Columna izquierda, sin tratar. Columna derecha, tratada térmicamente. Arriba, vista general. Abajo, detalle.

En la microestructura se aprecia cómo el tamaño de carburo ha crecido para las muestras templadas y revenidas con respecto a las que no fueron tratadas térmicamente. Esto denota que la austenización provocó el crecimiento masivo, tanto del grano como de los carburos.

Los valores de dureza fueron considerablemente más altos para las probetas tratadas térmicamente, tal y como se observa en la tabla A.2.

Tabla A.2. Dureza de las muestras de acero T15 tratadas y sin tratar.

Mezclas	HV30	HV100
55-5	513±46	755±25
60-1,5	535±17	760,6±43
60-3,5	543±0	811,5±33

Los valores más altos fueron obtenidos para la mezcla 60-3,5 aunque teniendo en cuenta los valores de desviación estándar, se puede concluir que las tres mezclas tuvieron valores muy similares.

A.4. CONCLUSIONES.

Tras el estudio de todos los materiales seleccionados podría concluirse que

Para el acero M2:

- Se obtienen valores máximos de resistencia a flexión de 1250 MPa y alrededor de 900HV de dureza para la mezcla 55-5 sometida a tratamiento térmico.
- La mezcla 50-5 presenta unos valores bajos tanto de resistencia a flexión como de dureza debido a su gran porosidad.
- La mezcla 60-3,5 presenta valores intermedios de todas las propiedades.

Para el acero T15:

- Se obtienen buenas microestructuras, libres de porosidad en todas las mezclas.
- La mezcla 55-5 presenta altos valores de resistencia a flexión 1450 MPa y valores intermedios de dureza. tras el tratamiento térmico.
- La mezcla 60-1,5 presenta similares características a la 60-3,5 en cuanto a valores de resistencia mientras que la 60-3,5 presenta altos valores de dureza, alrededor de 800 HV.

Las muestras que presentaron por tanto, las mejores características en cada acero son la 55-5 para el caso del acero M2 y la 55-5 y 60-3,5 para el acero T15, aunque un tratamiento térmico específico y adecuado para cada tipo de acero mejoraría las propiedades finales en gran medida.

A.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- ¹ G. Hoyle. High Speed Steels. Butterworth & Co (Reino Unido). (1988)..
- ² P. Beiss, M. T. Podob. Powder Metallurgy. Vol. 25, pp. 69-74. (1985).
- ³ M. R. Ghomashchi. Acta Materialia. Vol. 46, nº 14, pp. 5207-5220. (1998).
- ⁴ F. Pan, S. Zhou, P. Ding, D. V. Edmonds. Scripta Metallurgica et Materialia. Vol. 27, pp. 1145-1150. (1992).
- ⁵ R. Wilson. Metallurgy and Heat Treatments of Tool Steels. Cap. 2, pp. 181 y 194. Mc Graw Hill Book Company (Reino Unido). (1975).